

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Tehniskās fizikas institūts

**Santa STEPĪŅA**

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorante

**ELEKTROVADOŠU POLIMĒRU KOMPOZĪTU  
SENSORMATERIĀLI DEGVIELAS UN  
GAISTOŠO ORGANISKO SAVIENOJUMU  
TVAIKU DETEKTĒŠANAI**

**Promocijas darbs**

Zinātniskais vadītājs

profesors *Dr. habil. phys.*

MĀRIS KNITE

RTU izdevniecība

Rīga 2018

Promocijas darbs izstrādāts Rīgas Tehniskās universitātes MLKF Tehniskās fizikas institūtā, Materiālu fizikas laboratorijā laika posmā no 2014. gada septembra līdz 2018. gada septembrim.

DARBA ZINĀTNISKAIS VADĪTĀJS:

*Dr. habil. phys.*, profesors Māris Knite

DARBA KONSULTANTI:

M.sc.ing., pētniece Velta Tupureina

Dr. sc. ing., pētniece Gita Šakale



Darbs izstrādāts ar ESF projekta C1756, Valsts pētījumu programmas ‘IMIS<sup>2</sup>’ un RTU doktorantūras grantu atbalstu.

2018. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes nozares Promocijas padomē P-18

## PATEICĪBA

Promocijas darbs ir komandas darbs, kura izstrādi nevaru iedomāties bez kolēģu līdzdalības un ģimenes atbalsta. Lielu pateicību gribu izteikt promocijas darba vadītājam Mārim Knitem par to, ka deva iespēju jau no bakalaura studiju pirmā kursa aktīvi darboties zinātnē un mērķtiecīgi virzīja uz studijām doktorantūrā. Paldies par iespēju prezentēt savu darbu dažādās starptautiskās konferencēs Francijā, Spānijā, Igaunijā u.c. Paldies par neatlaidīgu motivācijas sniegšanu un “latiņas” celšanu arvien augstāk, kā arī paldies par palīdzību iegūto rezultātu analīzē un rezultātu skaidrošanā.

Izsaku pateicību promocijas darba konsultantei un mana bakalaura un maģistra darba līdzvadītājai Gitai Šakalei, kas jau no paša sākuma iedrošināja darboties zinātnē un palīdzēja ar padomiem un pamācībām, dalījās savā pieredzē un zināšanās un iemācīja man nebaidīties no izaicinājumiem, tai skaitā lodēšanu.

Liels paldies promocijas darba konsultantei Veltai Tupureinei par vieda padoma un pamatotas kritikas sniegšanu. Paldies par promocijas darba rūpīgu rediģēšanu un pašreizējā dalīšanos savās plašajās zināšanās un padomos.

Paldies Tehniskās fizikas institūta kolēģiem (Valdim Teterim, Jānim Barloti, Vijai Briltei, Kasparam Ozolam, Raimondam Orlovam, Artim Linartam, Artūrs Vrubļevskim, Astrīdai Bērziņai, Linardam Lapčinskim, Igoram Klemenokam), kuri palīdzēja ar eksperimentu veikšanu, plānošanu un iegūto rezultātu skaidrošanu. Veica rediģējumus publikācijām un izteica veselīgu kritiku darba izstrādes gaitā.

Paldies Astrīdai Bērziņai par AFM attēlu uzņemšanu un elektrovadošo kanālu izklīdes noteikšanu.

Vēlos izteikt arī pateicību Janai Vecstaudžai no Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta par SEM attēlu ieguvu un Valsts tiesu ekspertīžu biroja darbiniecei Irēnei Vlasenko par gāzu hromatogrāfijas veikšanu degvielu paraugiem un rezultātu analīzi.

Visbeidzot liels paldies manai ģimenei un Kasparam Rekšņam atbalstu un ticību maniem spēkiem visa promocijas darba tapšanas laikā.

## ANOTĀCIJA

Promocijas darbā aplūkoti trīs dažādu sastāvu kompozītmateriāli, kuriem noteikti perkolācijas kritiskie parametri, gaistošo organisko savienojumu (GOS) sensorefekts un tā ietekmējošie faktori. Visu trīs sastāvu izgatavošanā etilēna-vinilacetāta kopolimēr ir izmantots kā matricas materiāls. Pirmā sastāva izgatavošanā izmantotas oglekļa kvēpu nanodaļiņas, bet otra sastāva – īsās daudzsienu oglekļa nanocaurulītes. Trešā sastāva izgatavošanā tika izmantotas abas iepriekšminētās nanopildvielas. No visiem trīs izgatavotajiem sastāviem tālākai izpētei izvēlēts jutīgākais sastāvs. Tāpat ir detektēts un izpētīts dažādu degvielu veidu sensorefekts un izanalizēts degvielu sastāvs. Izpētīts vai pievienojot papildus toluolu un benzolu ir iespējams palielināt kompozīta sensorefektu. Kā arī novērtēta kompozīta maisījuma uzklāšanas metodes ietekme uz GOS tvaiku sensorefektu. Tai skaitā ir izveidoti paraugi, kur novērojama elektrovadāmības anizotropija.

Literatūras apskatā ir aprakstīti GOS un to bīstamība, kā ir iespējams detektēt GOS un kādas priekšrocības šajā jomā ir polimēru kompozītiem. Tāpat ir izklāstīts polimēra kompozīta ķīmiskā sensorefekta teorētiskais apraksts. Kā arī apskatītas komerciāli pieejamās ierīces GOS un degvielas tvaiku detektēšanai. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms ir 100 lpp. Darbs satur 65 attēlus, 8 tabulas, 151 literatūras avotus un 3 pielikumus.

## ANNOTATION

Three different compositions of polymer composite materials have determined percolation critical parameters and volatile organic compound (VOC) sensing abilities and it affecting factors are investigated in doctoral thesis. In all composite compositions ethylene vinyl acetate copolymer is used as matrix material. In first composition carbon black nanoparticles are used, but in second – short multiwalled carbon nanotubes. In third composition both previously mentioned nanoparticels were used. From all three elaborated compositions for further investigation was applied composite with highest sensing abilities. Also, there is investigated various fuel vapour sensing effect and fuel contents analysed in order to explain sensing effect. Researched if adding extra toluene and benzene influence sensing abilities.

In literature review is investigated VOC and its dangerousness, how it is possible to detect VOC and what privileges polymer composites have. Likewise, it is reviewed about polymer composite sensing effect theoretical aspects and reviewed commercially available VOC and fuel vapour detectors. Doctoral thesis is written in Latvian language it contains 100 pages, 65 figures, 8 tables, 151 references and 3 annexes.

## SATURS

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| ANOTĀCIJA .....                                                               | 4  |
| ANNOTATION .....                                                              | 5  |
| SATURS.....                                                                   | 6  |
| SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI.....                                                | 7  |
| IEVADS .....                                                                  | 8  |
| 1. LITERATŪRAS APSKATS.....                                                   | 10 |
| 1.1. Gaistošo organisko savienojumu tvaiki un to bīstamība.....               | 10 |
| 1.1.1. Gaisa kvalitāte un tās kontrole .....                                  | 11 |
| 1.1.2. Gaistošo organisko savienojumu tvaiku sensori .....                    | 13 |
| 1.2. Kvantu pretestības ķīmiskie sensori.....                                 | 17 |
| 1.2.1. Matricas materiāli.....                                                | 17 |
| 1.2.2. Nanopildvielas.....                                                    | 19 |
| 1.2.3. Kvantu pretestības ķīmiskā sensora izgatavošana.....                   | 25 |
| 1.2.4. Kvantu pretestības ķīmiskā sensora īpašības .....                      | 26 |
| 1.2.4.1. Hibrīdie kompozīti .....                                             | 27 |
| 1.2.4.2. Orientētie kompozīti.....                                            | 29 |
| 1.3. Kvantu pretestības ķīmiskā sensorefekta teorētiskais apraksts .....      | 32 |
| 1.4. Degvielas tvaiki un to detektēšana .....                                 | 39 |
| 1.5. Literatūras apskata kopsavilkums .....                                   | 43 |
| 2. METODISKĀ DAĻA .....                                                       | 45 |
| 2.1. Izmantotie materiāli.....                                                | 45 |
| 2.2. Kompozīta izgatavošanas tehnika .....                                    | 46 |
| 2.3. Izmantotās iekārtas un instrumenti.....                                  | 48 |
| 3. ESPERIMENTĀLĀ DAĻA .....                                                   | 50 |
| 3.1. Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta raksturojums .....          | 50 |
| 3.2. Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta sensorefekts .....          | 52 |
| 3.2.1. Sensorefekts polimēru kompozītos .....                                 | 52 |
| 3.2.2. Sensorefektu salīdzinājums atkarībā no kompozīta sastāva.....          | 54 |
| 3.2.3. Gaistošu organisko savienojumu tvaiku sensorefekts .....               | 55 |
| 3.2.4. Sensorefekta precizitāte.....                                          | 60 |
| 3.2.5. Tvaiku selektivitāte .....                                             | 60 |
| 3.2.6. Degvielu tvaiku detektēšana.....                                       | 61 |
| 3.3. Elektrovadoša polimēra kompozīta sensorefektu ietekmējošie faktori.....  | 65 |
| 3.3.1. Uzklāšanas metodes un substrāta materiāla ietekme uz sensorefektu..... | 65 |
| 3.3.2. Temperatūras ietekme uz sensorefektu .....                             | 72 |
| 3.3.3. Līdzsprieguma un maiņsprieguma ietekme uz sensorefektu.....            | 74 |
| 4. SECINĀJUMI .....                                                           | 76 |
| 5. IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....                                                 | 77 |
| 6. AIZSTĀVAMĀS TĒZES .....                                                    | 87 |
| 7. DARBA APROBĀCIJA .....                                                     | 88 |
| PIELIKUMI .....                                                               | 92 |
| 1. Pielikums.....                                                             | 93 |
| 2. Pielikums.....                                                             | 95 |
| 3. Pielikums.....                                                             | 97 |

## SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

GOS - gaistošie organiskie savienojumi  
P-NOK - polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīts  
PCA - principiālās komponentes analīze  
WHO - pasaules veselības organizācija (no angļu valodas *World Health Organization*)  
PEL - maksimālā pieļaujamā robežkoncentrācija  
FET – lauktranzistors  
MEMS - mikroelektromehāniskās sistēmas  
MOS – metālu oksīdu pusvadītāji  
PID – fotojonizācijas detektori  
NDIR – neizkļiedēti infrasarkanie sensori (no angļu valodas *nondispersive infrared sensors*)  
EC – elektroķīmiskie sensori  
PELLISTOR – termiskie sensori  
PEO - polietilēna oksīds  
EVA - etilēna-vinilacetāta kopolimērs  
PKL – polikaprolaktāms  
EC – etilceluloze  
PVAc – polivinilacetāts  
PVP – polivinilpirolidons  
VA – vinilacetāts  
SEM – skenējošais elektronu mikroskops  
CNT – oglekļa nanocaurulītes (no angļu valodas *carbon nanotubes*)  
SWCNT – viensieniņu oglekļa nanocaurulītes  
MWCNT – daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes  
CB – oglekļa kvēpi (no angļu val. *carbon black*)  
PEDOT/PSS - divu jonomēru: poli(3,4-etilēndioksitiofēna) un polistirolsulfonāta maisījums  
TMA – trimetilamīns  
KPĶS – kvantu pretestības ķīmiskais sensors  
ASV – Amerikas savienotās valstis  
POS – pētnieciskais oktānskaitlis  
MOS - motora oktānskaitlis  
LEL - apakšējais uzliesmošanas punkts  
BTEX – benzols, toluols, etilbenzols un ksilols (no angļu valodas *benzene, toluene, ethylbenzene and xylene*)

## IEVADS

Viens no aktuālākajiem zinātnes virzieniem ir materiālu un metožu izstrāde gaistošo organisko savienojumu (GOS) noteikšanai [1]–[5]. Tie ir sastopami gan ikdienas tīrīšanas līdzekļos, gan pārtikas ražošanā, degvielās un citos ražošanas un pārstrādes procesos, tāpēc cilvēkiem ir viegli nokļūt šo vielu ietekmē, tādējādi pakļaujot savu veselību un pat dzīvību nopietniem draudiem. Lai novērstu šāda veida GOS un to tvaiku noplūdi, veic gaisa paraugu analīzes, izmantojot analītiskās metodes, piemēram, gāzu hromatogrāfiju, kas ir laikietilpīga, un tai nepieciešams apmācīts personāls analīžu veikšanai. Sensoru un iekārtu, kas spētu detektēt GOS un to tvaikus jebkurā vietā ātri un precīzi, praktiski nav. Precīzākās ir jau iepriekš minētās statistiskās iekārtas, kur šķidruma vai gāzes paraugs jānogādā līdz iekārtai, bet pārnēsājamās (mobilās) ierīces parasti nav tik precīzas un bieži vien ir spējīgas noteikt vielas koncentrāciju gaisā, ja pētāmā viela tiek manuāli ievadīta.

Perspektīvi materiāli šādiem sensoriem ir polimēru kompozīti, kas veidoti no polimēra matricas un nanoizmēra pildvielas. Šāda veida materiāli darbojas istabas temperatūrā, salīdzinot ar metālu oksīdu sensoriem, kuriem ir nepieciešamas paaugstinātas temperatūras. Ar polimēru kompozītiem ir iespējams arī sasniegt plašu jutības diapozonu, izvēloties atbilstošu polimēra matricu. Ir ļoti svarīgi panākt dažādu GOS tvaiku selektivitāti un salīdzinoši ātru veidu kā šo selektivitāti novērtēt.

Šis promocijas darbs veltīts polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīta (P-NOK) izstrādei GOS un degvielas tvaiku detektēšanai. Ir novērtēta dažāda kompozītu pagatavošanas metodikas ietekme uz kompozītu GOS tvaiku sensorefektu, kā arī novērtēta temperatūras ietekme un izzzvētētā izveidotā kompozīta GOS tvaiku selektivitāte.

### **Darba mērķis**

Izstrādāt P-NOK GOS un degvielas tvaiku detektēšanai, novērtējot gan pildvielas, gan kompozīta pagatavošanas ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu, gan arī pārbaudīt temperatūras ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.

### **Darba uzdevumi**

1. Izstrādāt P-NOK;
2. Noteikt elektrovadošās pildvielas ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu (tai skaitā arī hibrīdo kompozītu izstrāde);
3. Novērtēt kompozīta kārtiņas uzklāšanas metodes ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu;
4. Novērtēt rotācijas ātruma (ja paraugu izgatavošanai izmanto uzklāšanu rotējot) ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu;
5. Noteikt substrāta izvēles ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu;
6. Novērtēt nanodaļiņu orientācijas pakāpi (anizotropiju), izmantojot maiņspriegumu un līdzspriegumu, kā arī noteikt orientācijas ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu;
7. Noteikt temperatūras ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu;
8. P-NOK degvielas tvaiku sensorefekta pārbaude un rezultātu analīze;
9. Principālās komponentes analīzes (PCA) pielietošana, lai noskaidrotu GOS tvaiku selektivitāti.



**Darba zinātniskās novitātes**

- Izmantojot PCA pierādīts, ka P-NOK spēj izšķirt dažādu GOS tvaikus neatkarīgi no to koncentrācijas.
- P-NOK uzrāda sensorefekta izmaiņas, mainoties dīzeļdegvielas pamata sastāvam, kas ļauj detektēt atšķirīgus sensorefektus dīzeļdegvielās ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu.

**Darba praktiskā nozīme**

Izstrādāti jauni, ražošanā un tautsaimniecībā izmantojami, polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīti, kas uzrāda augstu GOS tvaiku sensorefektu un ir selektīvi. Tāpat izstrādātais kompozīts ir izmantojams tālākai tā izmantošanas iespēju izpētei degvielas tvaiku kvalitātes kontrolē.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1.1. Gaistošo organisko savienojumu tvaiki un to bīstamība

Pēc Latvijas centrālās statistikas pārvaldes datiem [6] GOS ir organiski ķīmiskie savienojumi, kuriem normālos apstākļos ir pietiekami augsts tvaika spiediens, lai tie spētu iztvaikot un ieplūst atmosfērā. Toties Ministru kabineta noteikumos Nr.186 “Kārtība, kādā ierobežojama gaistošo organisko savienojumu emisija no iekārtām, kurās izmanto organiskos šķīdinātājus” sniedz vēl detalizētāku termina skaidrojumu, proti, GOS ir organiskie savienojumi, kuriem 293,15 K temperatūrā tvaika spiediens ir 0,01 kPa vai lielāks vai arī šāda gaistamība ir konkrētos izmantošanas apstākļos [7].

GOS ir liela gāzveida piesārņotāju daļa, kas bieži sastopama rūpnīcu rajonos dažādu izplūdes gāzu, degvielas iztvaikošanas un organisko šķīdinātāju lietošanas rezultātā [8]–[12]. GOS var izraisīt arī nopietnas veselības problēmas, jo daudzi organiskie šķīdinātāji ir toksiski, kancerogēni vai arī tiem piemīt neirotoksiskas īpašības [13]–[15].

GOS ietver vairāk kā 500 dažādu organisku savienojumu ar dažādu ietekmi uz vidi un cilvēka veselību. Uzskata, ka daudzi no šiem savienojumiem izraisa tādus simptomus, kā alerģijas, galvas sāpes, koncentrēšanās spēju samazinājums un deguna gļotādas, mutes un acu sausums un kairinājums. Pasaules veselības organizācija (*World Health Organization; WHO*) atzina GOS par vissvarīgākajiem iekšelpu gaisa piesārņotājiem. Par nekaitīgu gaisu tiek definēts tāds, kur GOS koncentrācija gaisā ir zemāka par 100 µg/m<sup>3</sup> [16]–[18]. Katram GOS tiek noteiktas maksimālās pieļaujamās robežkoncentrācijas (PEL), kas dažādos literatūras avotos var atšķirties.

Viens no populārākajiem GOS ir benzols, kas ir viegli uzliesmojošs gan šķidrā, gan tvaiku fāzē, tas kairina ādu, izraisa nopietnu acu kairinājumu, var izraisīt ģenētiskus bojājumus, var izraisīt vēzi, izraisa orgānu bojājumus ilgstošas vai atkārtotas iedarbības rezultātā, kā arī var izraisīt nāvi, ja norij vai nokļūst elpceļos [19]. Kaitīgas var būt arī vielas ar kurām saskaramies ikdienā, piemēram, acetons, kas bieži atrodams nagu lakas noņēmējos un dažādos šķīdinātājos. Acetons ir viegli uzliesmojošs gan šķidrā, gan gāzveida fāzē, tāpat tas izraisa nopietnu acu kairinājumu, un var izraisīt miegainību vai reiboņus [20]. Tomēr PEL atšķirības ir diezgan krasas, proti, benzolam tas ir tikai 1 ppm ilgstošā iedarbībā un 5 ppm īslaicīgā iedarbībā, bet acetona PEL ir 1000 ppm ilgstošā iedarbībā. Tātad, atkarībā no konkrētās vielas un tās koncentrācijas (ppm), atšķiras GOS ietekme un intensitāte uz cilvēka organismu.

Sajaucoties vairāku GOS tvaikiem, var izveidoties bīstams vielu tvaiku “kokteilis”, kas var radīt nopietnus draudus cilvēka veselībai vai pat dzīvībai. Spilgts piemērs šādam “kokteilm” ir degvielas, kuru sastāvā ir plašs vielu spektrs ar dažādu ietekmi uz cilvēka veselību un apkārtējo vidi. Piemēram, dīzeļdegviela ir uzliesmojoša gan šķidrā, gan gāzveida fāzē, tā var izraisīt nāvi, ja norij vai iekļūst elpceļos. Tāpat dīzeļdegviela kairina ādu, ir kaitīga ieelpojot, un ir aizdomas, ka ilgstošas vai atkārtotas iedarbības rezultātā var izraisīt vēzi vai orgānu bojājumus. Dīzeļdegviela ir toksiska ūdens organismiem ar ilglaicīgām sekām [21]. Toties benzīns ar oktānskaitli 98 var izraisīt miegainību vai reiboņus, var izraisīt ģenētiskus bojājumus, vēzi, kā arī ir aizdomas, ka var kaitēt auglībai vai nedzimušajam bērnam. Tāpat kā dīzeļdegviela benzīns

ir uzliesmojošs gan šķidrā, gan gāzveida fāzē, tas var izraisīt nāvi, ja norij vai iekļūst elpceļos, tas kairina ādu un ir toksisks ūdens organismiem ar ilglaicīgām sekām [22].

### 1.1.2. Gaisa kvalitāte un tās kontrole

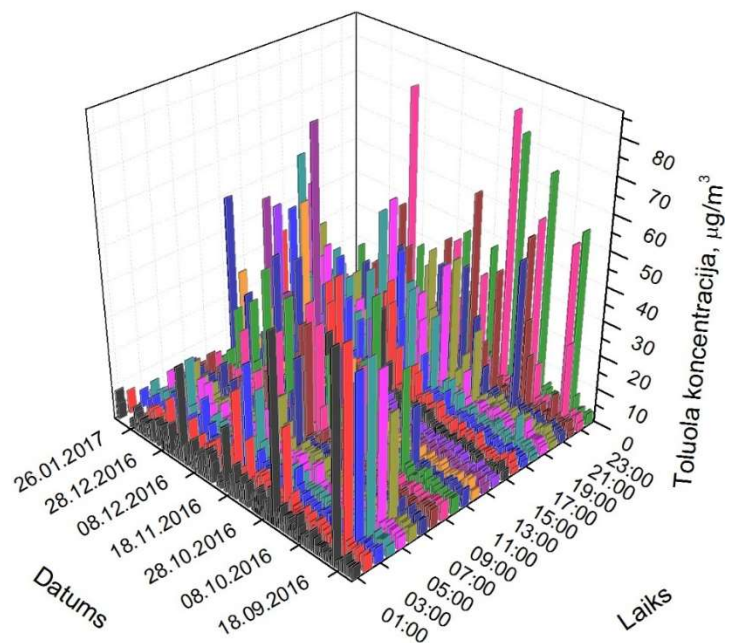
Gaisa kvalitāti Latvijā raksturo ar dažu nepieciešamāko vielu detektēšanu kā, piemēram, sēra dioksīds, slāpekļa dioksīds, ozons, oglekļa dioksīds, cietās daļiņas un daži svarīgākie GOS. Gaisā esošos piesārņojumus var iedalīt vairākās grupās [23] (skatīt 8.1. pielikumu). Šīs vielas paaugstinātās koncentrācijās ietekmē kā cilvēku veselību tā arī apkārtējo vidi. Šo vielu detektēšana notiek kā valsts tā pašvaldību līmenī, Latvijā ir vairākas šādas gaisa kvalitātes novērošanas stacijas (redzamas 1.1. attēlā). Gaisa kvalitātes novērojumu tīklā ir iekļautas 7 pilsētu novērojumu stacijas un 2 lauku fona stacijas. Gaisa kvalitātes mērījumus nodrošina nepārtrauktā automātiskā režīmā un arī manuālajā režīmā, kur tālāku ķīmisko analīzi veic Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra Vides laboratorijā [24]. Šādās novērojumu stacijās detektējamās vielas var atšķirties, bet galvenokārt tiek uzkrāti dati par slāpekļa dioksīda, ozona un sēra dioksīda koncentrāciju gaisā. Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrā ir pieejama gan operatīvā gaisa kvalitātes informācija, gan manuāli apstrādātā informācija par vielu piesārņojumu gaisā [24].



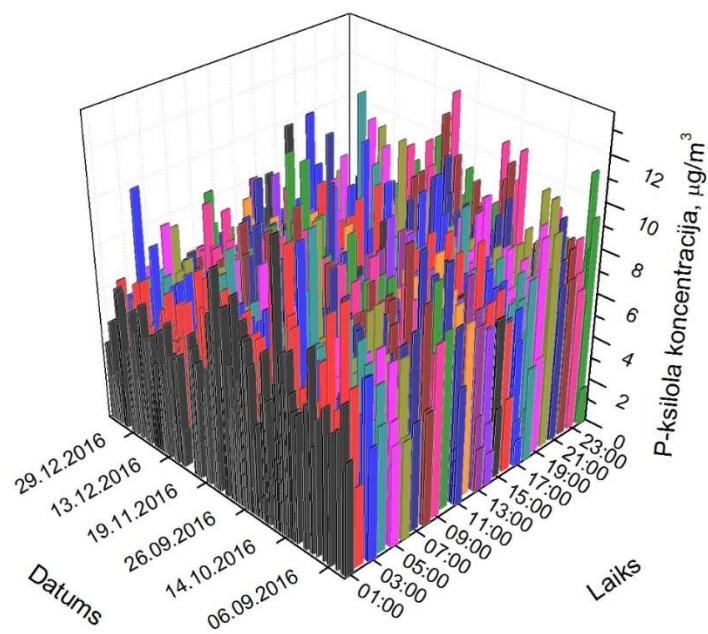
1.1. att. Novērojumu staciju tīkls Latvijas teritorijā [24].

Manuāli Raiņa bulvāra novērojumu stacijā veic mērījumus par toluolu un p-ksilolu, šie mērījumi, tāpat kā 8.1. pielikumā minētie, ir lejupielādējami Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra mājas lapā [24]. 1.2. attēlā ir iespējams redzēt manuāli savāktos un apstrādātos datus par toluola un p-ksilola koncentrācijām gaisā gaisa kvalitātes novērojumu stacijā Raiņa bulvārī no 2016. gada septembra līdz 2017. gada janvārim.

a)



b)

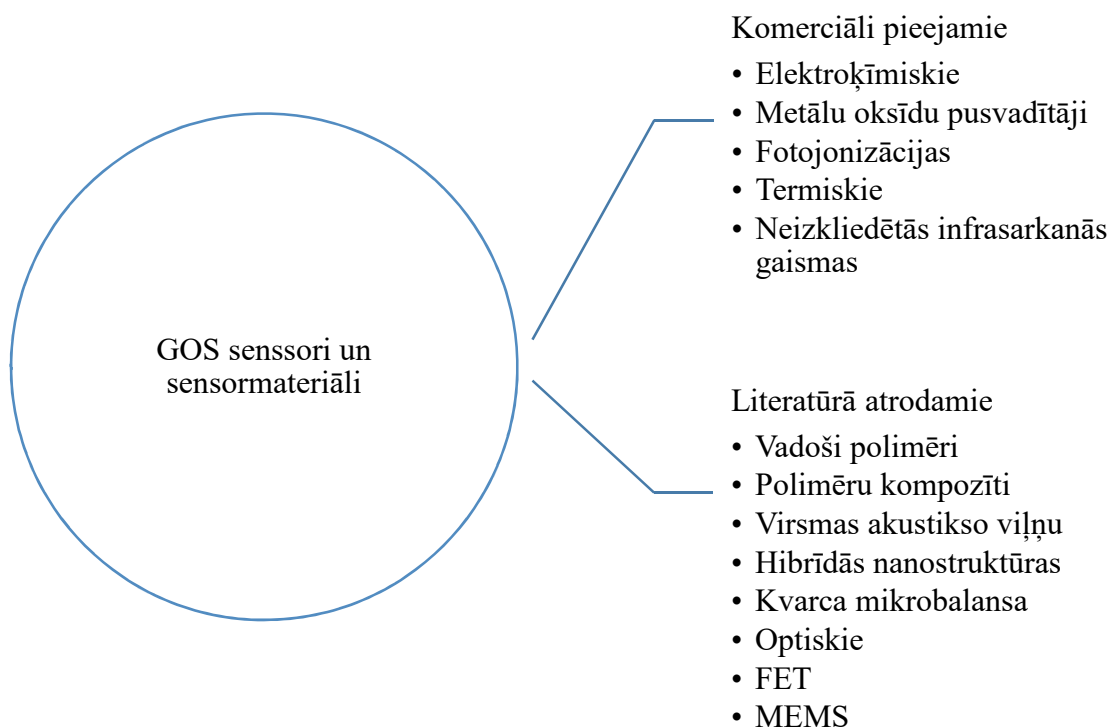


1.2. att. Gaisa kvalitātes dati par a) toluolu un b) p-ksilolu gaisa kvalitātes novērojumu stacijā Raiņa bulvārī no 2016. gada septembra līdz 2017. gada janvārim. Dati grafiku izveidei ņemti no [24].

Dati apstrādei ņemti no [24], kur publiski pieejama informācija par gaisa kvalitātes mērījumiem Latvijas novērojumu stacijās. Abos grafikos redzams, ka toluola koncentrācija nepārsniedz  $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.021 ppm), kas ir krietni zem PEL noteiktā līmeņa 200 ppm [25], un p-ksilols nepārsniedz  $12\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.0027 ppm), kas arī ir krietni zem noteiktā PEL līmeņa (100 ppm) [26]. Tātad Raiņa bulvāra gaisa kvalitātes novērojumu stacijā attiecīgajā laika posmā toluola un p-ksilola koncentrācija gaisā nav pārsniegusi PEL normu, kā arī pēc Pasaules veselības organizācijas sniegtajiem datiem attiecīgajā laika posmā koncentrācija ir bijusi zem  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  tātad gaiss ir uzskatāms par nekaitīgu. Informāciju par citu piesārņojumu koncentrācijām Rīgā skatīt 1. pielikumā.

### 1.1.3. Gaistošo organisko savienojumu tvaiku sensori

Pēc definīcijas GOS tvaiku sensors ir ierīce, kas apkārtējās vides ķīmiskā sastāva informāciju pārvērš analītiski izmantojamā signālā [27]. Atkarībā no literatūras šos sensorus un sensoru materiālus var iedalīt pēc dažādiem parametriem. Šajā darbā GOS sensorus un sensormateriālus iedalīsim komerciāli pieejamajos un literatūrā atrodamos (eksperimentālajos materiālos), sekojošo iedalījumu var apskatīt 1.3. attēlā.

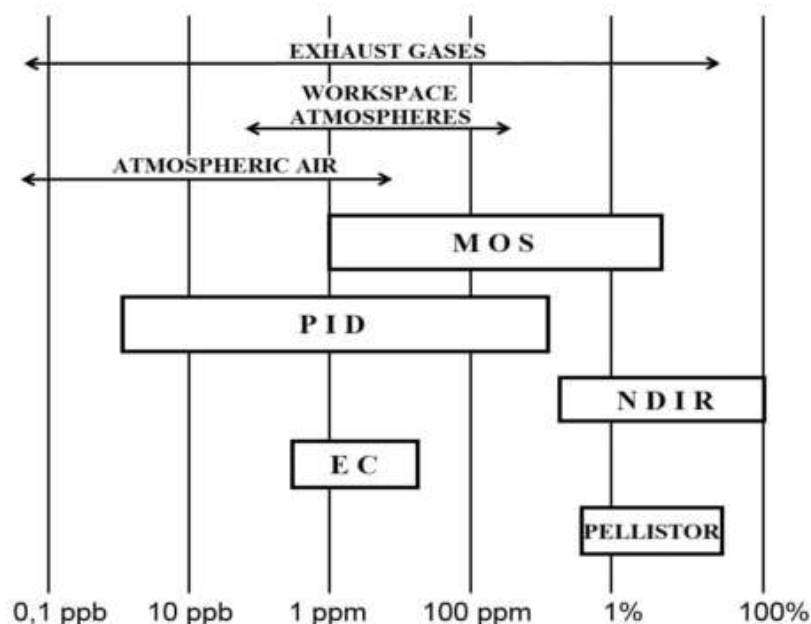


1.3. att. GOS sensori un sensormateriāli, kur FET ir lauktranzistors<sup>1</sup> un MEMS ir mikroelektromehāniskās sistēmas.

Pie komerciāli pieejamajiem materiāliem pieder elektroķīmiskie, fotojonizācijas, termiskie, metālu oksīdu pusvadītāju un neizkļiedētās infrasarkanās gaismas sensori. Katrai no šo sensoru

<sup>1</sup> Lauktranzistors ir pusvadītāju ierīces - tranzistora veids, kurā izejas elektriskā strāva tiek vadīta ar elektriskā lauka palīdzību, kuru rada ieejas signāla spriegums.

grupām ir savs darbības diapazons (koncentrāciju diapazons) [27]. Šo sensoru darbības diapazonu apkopojums redzams 1.4. attēlā, tāpat šajā attēlā norādīts kādam nolūkam iespējams izmantot šos sensorus (izplūdes gāzu, iekštelpu vai ārpus telpu gaisa detektēšanai). Jāpiemin, ka izpēte šajā jomā strauji attīstās, un paredzams, ka šo sensoru darbības diapazons tikai uzlabosies.



1.4. att. Komerciāli pieejamo sensoru darbības koncentrācijas, kur MOS – metālu oksīdu pusvadītāji; PID – fotojonizācijas detektori; NDIR – neizkliedēti infrasarkanie sensori (*nondispersive infrared sensors*); EC – elektroķīmiskie sensori; PELLISTOR – termiskie sensori [27].

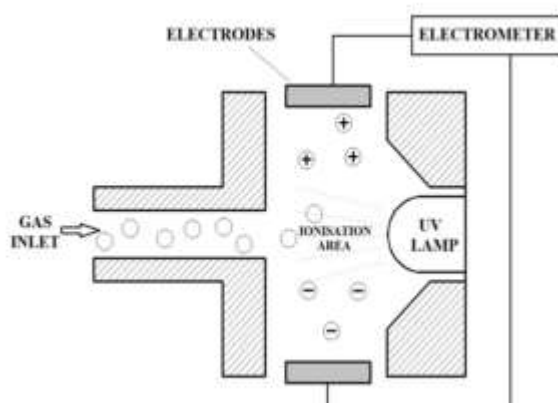
Elektroķīmiskie sensori darbojas uz membrānas pamata, kur pētāmās vielas tvaiku molekulas difundē caur membrānu elektrolītu šķīdumā, kur pēc tam ar elektrodu sistēmas palīdzību informācija par pētāmās vielas tvaikiem tiek pārvērsta elektriskā signālā [28], [29].

Metālu oksīdu pusvadītāju sensoros pētāmās vielas tvaiku molekulas adsorbējas uz metāla oksīda virsmas (paaugstinātā temperatūrā), kur, notiekot hemosorbcijai<sup>2</sup>, mainās pretestība. Metālu oksīda pusvadītāju sensora jutīgums ir atkarīgs no receptora slāņa un katalītiskajām metāla daļiņām tajā, kā arī receptora slāņa temperatūras. Tipiska darbības temperatūra šādiem sensoriem ir 500 – 900 K, kas tiek sasniegta, izmantojot atsevišķus elektriskos sildītājus. Ar šāda veida sensormateriāliem ir iespējams detektēt ogļūdeņražus un to atvasinājumus, alkoholu, esterus un aromātiskos savienojumus [30]–[33].

Vieni no populārākajiem GOS sensoriem ir fotojonizācijas detektori, kuru darbības princips attēlots 1.5. attēlā. Šeit redzams, ka, gāzei ieplūstot sensorā, tās molekulas tiek jonizētas ar UV (ultravioletās) gaismas palīdzību, izveidojušies joni tiek novirzīti uz diviem polarizētiem elektrodiem elektriskajā laukā, ko rada elektrometrs. Palielinoties ieplūstošās gāzes

<sup>2</sup> Hemosorbcija - sorbcijas process, kurā adsorbenta un tā adsorbētās vielas daļiņas veido ķīmisku savienojumu.

koncentrācijai, palielinās arī sprieguma vērtība, tādējādi iegūstot elektrisku signālu. Šāda tipa sensoru bieži izmanto, lai noteiktu summāro GOS tvaiku koncentrāciju [34]–[36].



1.5. att. Fotojonizācijas sensora principiālā shēma [27].

Literatūrā plaši pieejama informācija par sensoriem un sensormateriāliem izpētes stadijās, kas paredzēti GOS detektēšanai gan iekštelpās, gan ārpus telpām. Šie sensormateriāli ietver ķīmiskos pretestības sensorus, virsmas akustisko viļņu sensorus, optiskos sensorus, kvarca mikrobālansa sensorus un hibrīdas nanostruktūras. Ķīmiskie pretestības sensoru darbība balstās uz vadāmības izmaiņu dažādu gāzu tvaikos, šos sensorus var veidot gan no vadošiem polimēriem, gan polimēra un elektrovadošu daļiņu kompozīta. Šādi sensormateriāli bieži vien ir maza izmēra, lēti, darbojas istabas temperatūrā, atkarībā no materiāla reaģē uz dažādiem GOS tvaikiem. Šādiem sensormateriāliem piemīt arī zemi detektēšanas limiti, laba jutība un ātra reaģētspēja, tomēr šiem sensormateriāliem nereti piemīt arī tādi mīnusi, kā, piemēram, jutība uz temperatūru un mitrumu, ātri novecojas kā arī tiem ir sarežģīts izgatavošanas process [37]–[43]. Lielu selektivitāti un augstu jutību ir iespējams sasniegt arī ar sensormateriāliem, kas veidoti no dažādām nanostruktūrām, tomēr arī šeit ir sarežģīts izgatavošanas process un slikta atkārtotamība. Sensormateriāliem, kas veidoti no dažādām nanostruktūrām piemīt arī dažāds darbības mehānisms atkarībā no izmantotajiem materiāliem un sensora tipa [44]–[48]. Ātru reaģētspēju ir iespējams iegūt, izmantojot optiskos sensormateriālus, kuru darbības pamatā ir izmaiņa optiskajos parametros, un kvarca mikrobālansa sensormateriālus, kuru darbības pamatā ir masas izmaiņas, bet abiem šiem sensormateriāliem ir sarežģīta elektronika un signālu apstrādes sistēma [49]–[57].

Nepārtraukti tiek meklēti jauni risinājumi GOS sensoru jomā, lai padarītu šos sensormateriālus un sensorus atbilstošākus patērētāju vajadzībām. Ir svarīgi pieminēt, ka pārsvarā sensoru iekārtās (dēvētas arī par elektroniskajiem deguniem) tiek apvienoti vairāki sensormateriāli ar dažādiem darbības principiem. Visbiežāk tiek izmantoti pusvadītāju, elektroķīmiskie un fotojonizācijas sensori, kurus jau ļoti plaši pielieto rūpnieciskā piesārņojuma detektēšanai, medicīnā, darba drošībā, kā arī pārtikas un ķīmiskajā rūpniecībā [58]–[60]. 1.1 tabulā var redzēt dažu komerciāli pieejamo sensoru aprakstu (ražotājs, sensora tips, jutības diapazons, precizitāte, izšķirtspēja un reakcijas laiks) [27]. Šeit redzams, ka daudzi ražotāji nenorāda precizitāti un izšķirtspēju, kas liedz novērtēt šo sensormateriālu precizitāti un

mērījumu kvalitāti. Tāpat sensoru reakcijas laikam ir plašs diapazons no 3 līdz pat 100 sekundēm. Jūtība sasniedz pat ppb (no angļu val. – *parts per billion*) līmeni, kas pārsvarā ir sasniegts tieši fotojonizācijas un metālu oksīdu sensoriem.

Jaunas iespējas paver polimēra un nanopildvielu kompozītu izmantošana GOS tvaiku detektēšanai. Atkarībā no izmantotā polimēra un nanopildvielas ir iespējams mainīt detektēšanas limitus un selektivitāti. Nozīmīgas izmaiņas sensorefektā var ieviest kompozīta izgatavošanas tehnika. Tāpēc šajā darbā uzmanība tiks pievērsta polimēra un elektrovadošu nanodaļiņu kompozītiem, kurus izmanto par GOS tvaiku sensoriem. Šie kompozīti paver plašas iespējas to izgatavošanas un izmantoto materiālu dažādības dēļ. Šie kompozīti darbojas istabas temperatūrā, tos ir iespējams iegūt dažādu izmēru un formas, piemēram, plānās kārtiņas un drukāšana (*ink jet printing*).

1.1. tabula

Komerčiāli pieejamie GOS tvaiku sensori [27].

| Ražotājs                        | Sensora tips | Jūtības diapazons, ppm | Precizitāte                   | Izšķirtspēja           | Reakcijas laiks, s |
|---------------------------------|--------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------|
| <i>Aeroqual</i>                 | MOS*         | 0-500                  | $<\pm 5 \text{ ppm} + 10\%$   | 1 ppm                  | 30                 |
| <i>Aeroqual</i>                 | MOS          | 0-25                   | $<\pm 0,1 \text{ ppm} + 10\%$ | 0,1 ppm                | 60                 |
| <i>AppliedSensor</i>            | MOS          | 450-2000               | -                             | -                      | -                  |
| <i>Cambridge CMOS Sensors</i>   | MOS          | 10-400                 | -                             | -                      | -                  |
| <i>SGX Sensortech</i>           | MOS          | 10-500                 | -                             | -                      | -                  |
| <i>Mocon Baseline Series</i>    | PID**        | 2-20000                | -                             | -                      | <5                 |
|                                 | PID          | 50 ppb-6000 ppm        | -                             | -                      | <3                 |
| <i>Alphasense</i>               | PID          | 1 ppb-50 ppm           | -                             | <50 ppb                | <3                 |
| <i>Winsen</i>                   | EC***        | 0-10                   | -                             | 0,02 ppm               | <60                |
| <i>Citytech</i>                 | EC           | 0-14                   | -                             | <0,5 mg/m <sup>3</sup> | <90                |
| <i>Figaro</i>                   | MOS          | 1-100 ppm              | -                             | -                      | 30 s               |
| <i>Umweltsensortech hn</i>      | MOS          | 0,1-100                | $<\pm 20\%$                   | -                      | <100               |
| <i>Unitec SRL</i>               | MOS          | 0,1-30 ppb             | 0,2 ppb                       | 0,1 ppb                | -                  |
|                                 | EC           | 0,6-25                 | 0,1 ppm                       | 0,1 ppm                | -                  |
| <i>Synkera</i>                  | MOS          | 50-900                 | $\pm 5\%$                     | -                      | <60                |
| <i>ION Science</i>              | PID          | 1 ppb-40               | -                             | -                      | 3                  |
| <i>Gray Wolf</i>                | PID          | 0,1-10000              | -                             | -                      | <1 min             |
| <i>Environmental Sensors CO</i> | EC           | 0-30                   | -                             | 0,01 ppm               | 60                 |

\* MOS – metālu oksīdu pusvadītāji

\*\* PID – fotojonizācijas detektori

\*\*\* EC – elektroķīmiskie sensori



## 1.2. Kvantu pretestības ķīmiskie sensori

Kvantu pretestības ķīmiskie sensori būtībā ir polimēra matricas kompozītmateriāli ar elektrovadošām nanopildvielām. Šiem sensoriem nonākot GOS tvaikos to pretestība izmainās balstoties uz tuneļefektu, kas ir kvantu parādība [61]–[66]. Visbiežāk lietotās pildvielas polimēra kompozītos ir oglekļa kvēpi, silīcija dioksīds un metāla nanodaļiņas. Polimēru nanokompozīti un nanostrukturēti kompozīti ir jaunas paaudzes polimēru kompozīti, kas ir piesaistījuši lielu uzmanību gan zinātnē, gan ražošanā. Tā kā nanopildvielas ir tikai dažu nanometru izmērā, starp nanodaļiņām un polimēra matricu izveidojas ultra- liela starpfāžu telpa (*ultra-large interfacial area*), kā rezultātā kompozītam piemīt paaugstināta stiprība, nezaudējot cietību vai optisko caurlaidību. Tāpat šādiem kompozītiem piemīt paaugstināta termiskā izturība un mehāniskās īpašības, un šajos kompozītos visbiežāk izmantotā nanopildviela ir oglekļa nanocaurulītes [67]–[71].

### 1.2.1. Matricas materiāli

Par matricas materiāliem var izmantot plašu polimēru spektru, piemēram, polietilēna oksīdu (PEO), etilēna-vinilacetāta kopolimēru (EVA), polikaprolaktāmu (PKL), etilcelulozi (EC), polivinilacetātu (PVAc) kā arī tādus kopolimērus, kā vinilbutirāla, vinilspirta un vinilacetāta kopolimērs (*poly(vinyl butyral)-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate*) [72], [73]. Tāpat ir iespējams izmantot arī polivinilpirolidonu (PVP), kas ir elektrovadošs polimērs [74], [75].

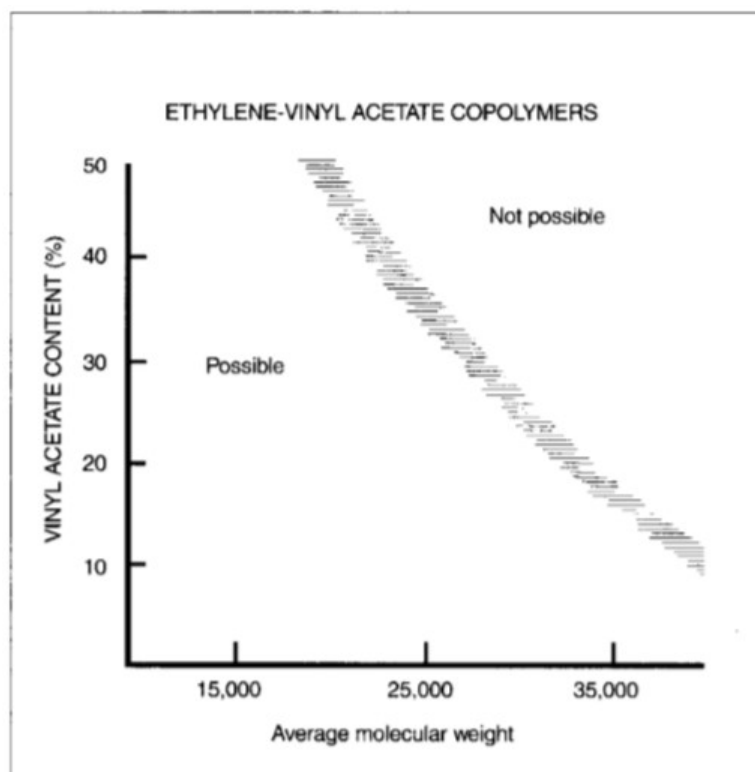
Izvēloties matricas materiālu, svarīgas ir tā elastiskās īpašības, jo elastīgiem un superelastīgiem materiāliem deformācija ir atgriezeniska. Tas nozīmē, ka izveidoto sensormateriālu ir iespējams lietot atkārtoti. Superelastība ir spēja ievērojami deformēties, pie tam šī deformācija ir atgriezeniska un attīstās laikā. Tās pamatā ir lokano makromolekulu virkņu atgriezeniskā deformācija. Superelastīga materiāla deformācija attīstās laikā un tā relaksācija ir ilgāka nekā elastīgu materiālu gadījumā [76], [77].

Kā jau iepriekš minēts, viens no polimēriem, ko lieto kompozītu veidošanā GOS tvaiku detektēšanai, ir EVA, jo etilēna daļa ir nepolāra un vinilacetāta – polāra, kas paver plašas izmantošanas iespējas. Kā zināms [72], [78], [79], GOS tvaiku sensori, kas veidoti uz polimēra kompozīta bāzes, spēj detektēt tās vielas, kuru polaritāte ir līdzīga kompozīta matricas polaritātei, proti, ja polimērs ir nepolārs, tad no šī polimēra veidotais kompozīts arī uzrādīs labākus rezultātus nepolāru GOS tvaiku detektēšanā.

EVA polimērus var izgatavot nepārtrauktā polimerizācijas procesā masā (*bulk*), šķīdumā vai emulsijā [80]. Ražošanā visplašāk izmatotā metode ir tieši nepārtrauktā polimerizācija masā, kas tiek lietota polimēru iegūšanai ar VA saturu līdz 50% (emulsijas metodi vairāk izmanto EVA iegūšanai ar vinilacetāta (VA) saturu 60 % un vairāk). Šajā polimerizācijas metodē VA kalpo arī kā ķēžu pārnese aģents (*chain transfer agent*), un tieši šī iemesla dēļ maksimālo iegūstamo EVA molekulmasu strikti ierobežo pievienotais VA daudzums (attēls 1.6). No 1.6. attēla izriet, ka EVA kopolimēram ar VA saturu 40% (izmantots šajā darbā) maksimālā iegūstamā molekulmasa ar nepārtrauktu polimerizāciju masā ir 12500 g/mol. Tomēr komerciāli pieejamajos EVA kopolimēros ražošanas procesa īpatnību dēļ kopolimēram nav

iespējams nodrošināt konkrētu molekulmasu, viena maisījuma ietvaros iegūst ļoti plašu molekulmasu diapazonu (plaša izkliede).

EVA kopolimērus ir iespējams iegūt arī ar polimerizāciju šķīdumā, ko ražošanā izmanto retāk. Šī metode ir līdzīga polimerizācijai masā, tikai ir jāveic vēl papildu soļi: šķīdinātāju aizvākšana un atgūšana (rekuperācija) (*removal and recovery*). Ar šķīdumu polimerizāciju ir iespējams iegūt lielākas molekulmasas kopolimēriem ar VA saturu 30 – 50%.



1.6. att. Sakarība starp maksimālo molekulmasu un vinilacetāta saturu, sintezējot EVA ar polimerizāciju masā [80].

Kā jau iepriekš tika minēts, komerciāli pieejamajiem EVA kopolimēriem ražotāji parasti nenorāda vidējo molekulmasu, bet kausējuma indeksu, kas ir cieši saistīts ar molekulmasu. 1.2. tabulā redzami Aleksa M. Hendersona (*Alex M. Henderson*) apkopotie dati [80], kas skaidri norāda uz sakarību starp vidējo molekulmasu, kausējuma indeksu un kausējuma viskozitāti.

1.2. tabula

Sakarība starp EVA kopolimēru vidējo molekulmasu ( $M_n$ ), kausējuma indeksu un kausējuma viskozitāti [80]

| Kausējuma indekss, g/10min (2,16 kg; 190°C) | 2     | 5     | 20    | 200   | 400   |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kausējuma viskozitāte, Pa•s                 | 3000  | -     | 300   | 30    | -     |
| Vidējā molekulmasa ( $M_n$ )                | 32000 | 28500 | 24500 | 19000 | 13000 |

Šī darba eksperimentālajā daļā tiks izmantots EVA kopolimērs ar kausējuma indeksu 57 g/10 min (2,16 kg; 190°C; ASTM D-1238), kas, salīdzinot ar 1.2. tabulā dotajiem datiem, nozīmē, ka šajā darbā izmantotā EVA kopolimēra molekulmasai vajadzētu būt no 19000 līdz 24500, kas sakrīt ar 1.6. attēlā attēloto sakarību starp molekulmasu un vinilacetāta saturu kopolimērā. Tāpat Alekss M. Hendersons norādījis, ka, palielinoties EVA molekulmasai, mainās tā īpašības, piemēram, palielinās viskozitāte, nedaudz palielinās elastības modulis un samazinās šķīdība ķīmiskajos reagentos.

1.3. tabulā redzams literatūras datu apkopojums par EVA kopolimēru īpašību maiņu, mainoties VA saturam. Iepriekš tika minēts, ka šajā darbā izmantotā EVA kopolimēra molekulmasai, balstoties uz Hendersona apkopotajiem datiem, jābūt no 19000 līdz 24500, kas sakrīt arī ar Jamaki (*Yamaki*) [81] sniegto informāciju. Jamaki norāda, ka EVA ar 40% VA saturu, vidējā molekulmasa  $M_n$  ir 24000.

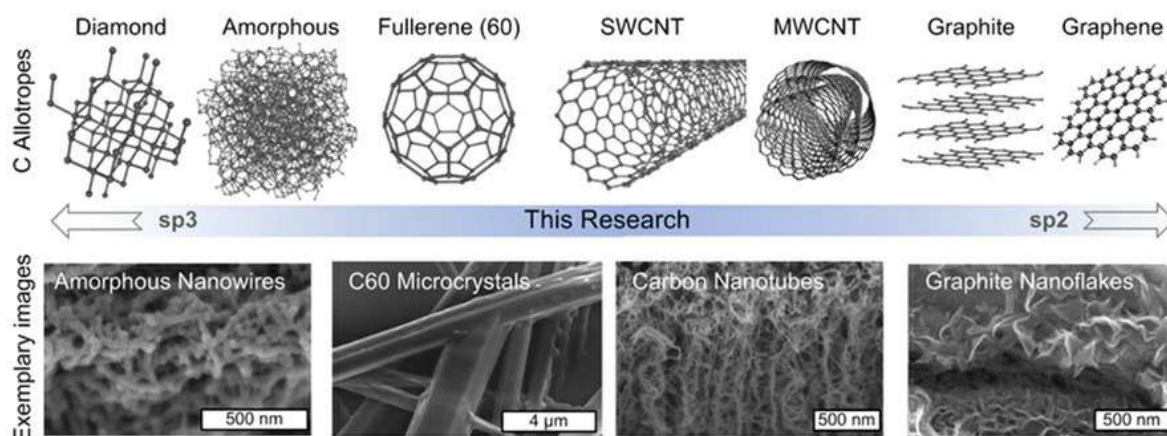
1.3. tabula

EVA kopolimēru īpašības

| VA saturs % | Blīvums, g/cm <sup>3</sup> | Kausējuma indekss, g/10 min | $M_w$ 10 <sup>4</sup> | $M_n$ 10 <sup>4</sup> | $M_w/M_n$ | $T_g$ , K | $T_m$ , K | Literatūra |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 7           | 0,926                      | 2                           | 21,0                  | 4,24                  | 4,97      | -         | -         | [82]       |
| 9           | -                          | -                           | -                     | 3,7                   | 6,0       | 261       | 377       | [81]       |
| 18          | 0,937                      | 500                         | 3,52                  | 1,64/2,1              | 2,15/4,5  | 259       | 357       | [82] [81]  |
| 25          | -                          | -                           | -                     | 1,6                   | 2,5       | 257       | 343       | [81]       |
| 28          | 0,950                      | 400                         | 4,07                  | 1,91                  | 2,12      | -         | -         | [82]       |
| 33          | -                          | -                           | -                     | 2,2                   | 2,9       | -         | 337       | [81]       |
| 34          | 0,956                      | 45                          | 6,02                  | 2,96                  | 2,03      | -         | -         | [82]       |
| 40          | -                          | -                           | -                     | 2,4                   | 2,8       | 256       | -         | [81]       |

### 1.2.2. Nanopildvielas

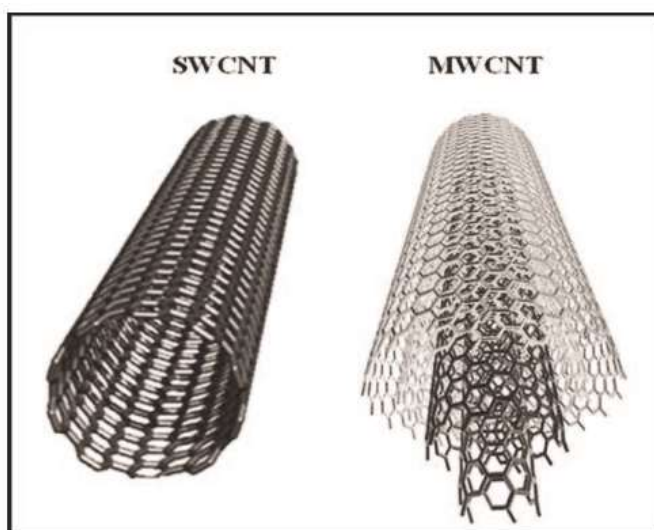
Nanopildvielas pievieno polimēra matricai, lai uzlabotu polimēra īpašības, piemēram, mehāniskās īpašības vai arī piešķirtu polimēram jaunas īpašības, tādas kā elektrovadāmība un magnētisms. Kvantu pretestības ķīmiskā sensora izgatavošanā pārsvarā nanopildvielas pievieno, lai piešķirtu polimēram elektrovadāmību. Viena no populārākajām pildvielām ir dažādu oglekļa alotropisko veidu nanodaļiņas. 1.7. attēlā redzamas dažādu oglekļa alotropu struktūras, sākot no kreisās: dimants, amorfs ogleklis, fullerēns (60), viensienas nanocaurulīte, vairāksienas nanocaurulīte, grafitis un viena grafēna plāksne. —Šeit parādīti arī daži skenējošā elektronu mikroskopa (SEM) attēli, sākot no kreisās: amorfi nanodiegi, C60 mikrokristāli, oglekļa nanocaurulītes un grafīta nanoplāksnes [83].



1.7. att. Dažādu oglekļa alotropu strukturālais izskats (augšējā rindā) un SEM attēli (apakšējā rindā) [83].

Oglekļa materiāli ir pētīti jau vairākas desmitgades to izcilo mehānisko īpašību, termālās siltumvadāmības un korozijas izturības dēļ. Vēl jo vairāk oglekļa nanomateriāli, ieskaitot 0D fullerēnus, 1D oglekļa nanocaurulītes, 2D grafēnu un 3D nanodimantus, uzrāda labas elektroķīmiskās īpašības, padarot oglekļa nanomateriālus piemērotus izmantošanai enerģijas uzkrāšanai, elastīgajos (*flexible*) pārklājumos un dažādos kompozītmateriālos. Pēdējos gados lielu uzmanību pievērš grafēna un oglekļa nanocaurulīšu izpētei [84], kuri ir oglekļa alotropi ar  $sp^2$  hibridizāciju. Šie materiāli ir piesaistījuši uzmanību ar to lādiņu nesēja kustīgumu (*charge carrier mobility*) [85]–[88], elektroķīmisko stabilitāti [89], [90] un mehāniskām īpašībām - lokanību un elastību (*stretchability/flexibility*) [91]–[96].

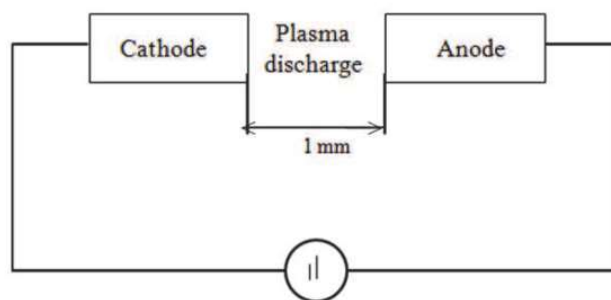
Atšķirībā no fullerēniem, oglekļa nanocaurulītēm un grafēna, nanodimanti satur gan  $sp^2$ , gan  $sp^3$  hibridizāciju, kur  $sp^2$  (*the reconstruction*) atjaunošanās procesam ir svarīga loma to stabilitātē (*where the reconstruction of  $sp^2$  plays an important role in its stability*) [97]. Tiek pētīta nanodimantu izmantošana biosaderīgos un nodilumizturīgos pārklājumos [98]–[100].



1.8. att. Shematisks viensieniņu nanocaurulītes (SWCNT) un daudzsieniņu (MWCNT) attēlojums [101].

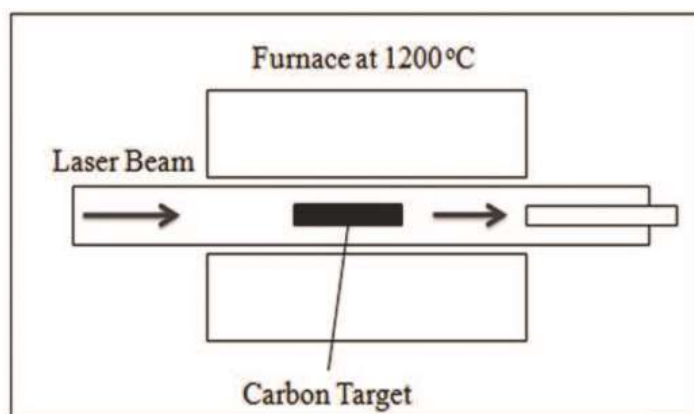
Oglekļa nanocaurulītes (CNT) ir gari cilindri, kas veidoti no kovalenti saistītiem oglekļa atomiem, un uzrāda izcilas elektriskās un mehāniskās īpašības. Ir divi galvenie CNT veidi: viensieniņu nanocaurulītes un daudzsieniņu nanocaurulītes (1.8. attēls). CNT var būt tikai dažu nanometru diametrā, bet vairāku desmitu mikrometru garumā, kur pārsvarā CNT gali noslēgti ar pusi no fullerēna molekulas.

CNT var iegūt, izmantojot trīs metodes: lokizlāde, lāzera ablācija un ķīmisko tvaiku nogulsņēšanas metode. Oglekļa lokizlāde, ko sākotnēji izmantoja fullerēna  $C_{60}$  ieguvei, ir biežāk izmantotais un iespējams vieglākais veids kā iegūt CNT. Tomēr, izmantojot šo metodi, rodas blakus produkti, tādi kā amorfais ogleklis un fullerēni. Lokizlādē izmanto inerti gāzi ar kontrolētu spiedienu, kur divi grafitā stieņi kalpo par elektrodiem, starp kuriem pievada potenciālu starpību. Stieņus tuvinot, notiek izlāde, kā rezultātā veidojas plazma (1.9. attēls). Nogulsnes, kas satur CNT, veidojas uz katoda, kamēr anods tiek tērēts *is consumed*. Grafitam pievienojot metāla katalizatorus, ir iespējams iegūt arī viensieniņu nanocaurulītes, bet izmantojot tikai grafitu, iegūst daudzsieniņu nanocaurulītes un fullerēnus [101].



1.9. att. Plazmas lokizlādes shēma [101].

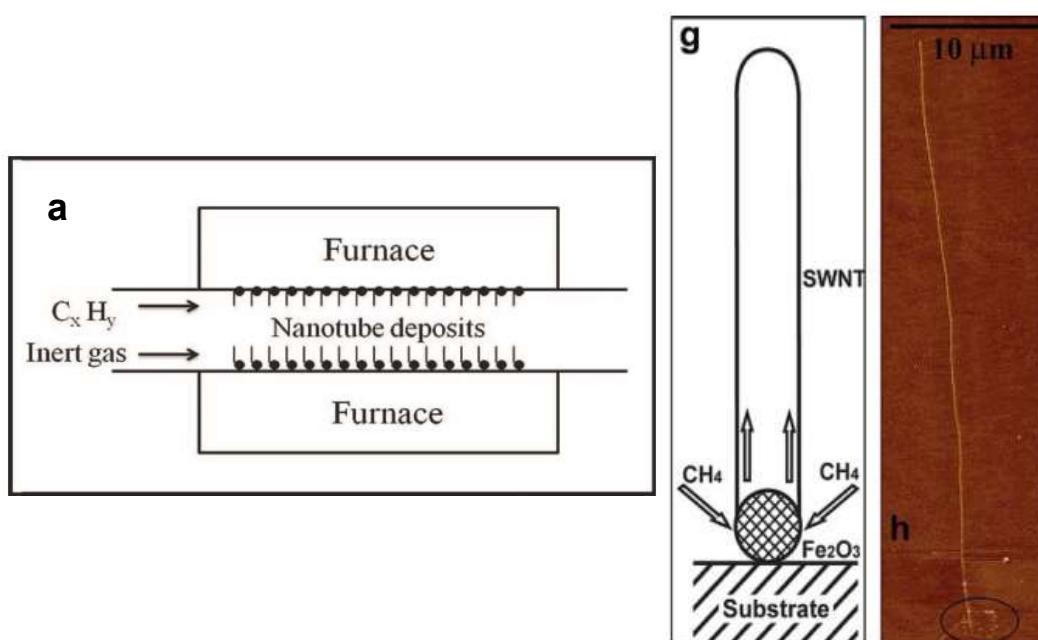
Lāzera ablācijas vai pulsējošā lāzera iztvaicēšanas metodē lāzera starojums tiek virzīts uz oglekļa izejmateriālu, kas satur nelielus daudzumus niķeļa un kobalta. Šis process norisinās 1200 °C cilindriskā krāsnī. Apstarojot izejmateriālu tiek pievadīta inertas gāzes plūsma, kas nogādā izveidotās nanocaurulītes uz kolektora virsmas (1.10. attēls). Ar šo metodi ir iespējams iegūt viensieniņu nanocaurulītes “virvju” formā.



1.10. att. Lāzera ablācijas shēma [101].

Vēl oglekļa nanocaurulītes ir iespējams iegūt ar ķīmisko tvaiku nogulsņēšanas metodi, kur ogļūdeņradis, metāla katalizators un inerta gāze atrodas reakcijas kamerā (1.11. attēls). Notiekot reakcijai, kur ogļūdeņradis sadalās 700-900 °C un atmosfēras spiedienā, uz substrāta izveidojas nanocaurulītes [101].

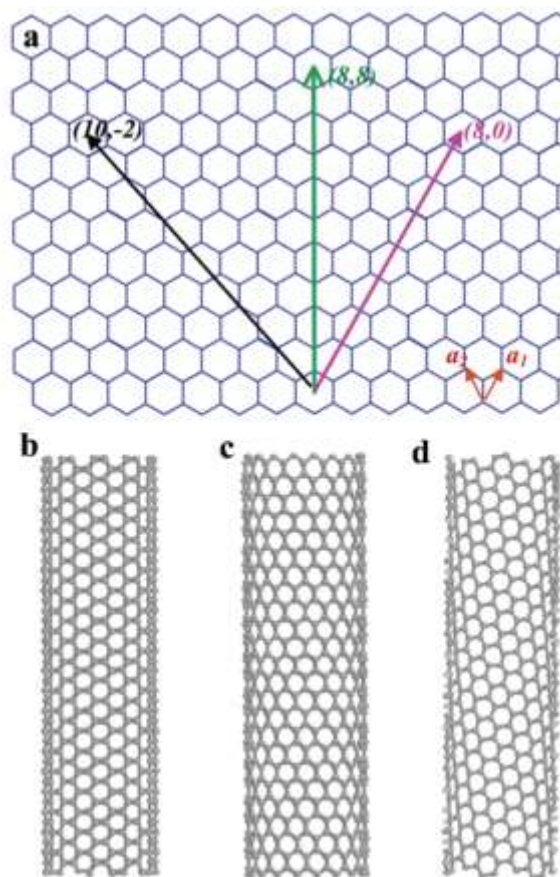
Nanocaurulītes tāpat ir iespējams iegūt ar ķīmisko tvaiku nogulsņēšanas metodi, kur substrāts tiek ievietots, kur ogļūdeņradis, metāla katalizators un inerta gāze atrodas reakcijas kamerā. Notiekot reakcijai, kur ogļūdeņradis sadalās 700-900 °C un atmosfēras spiedienā, uz substrāta izveidojas (tiek “izaudzētas”) nanocaurulītes. Stenfordas pētnieku grupa [77], [102] ir veikusi CNT „audzēšanu” uz substrāta, izmantojot ķīmisko tvaiku nogulsņēšanas metodi (1.11. attēls).



1.11. att. Ķīmiskās tvaiku nogulsņēšanas metodes (a) un CNT „augšanas” shematiskais modelis (g) un atomspēku mikroskopa attēls 50μm garai oglekļa nanocaurulītei, kas sāka „audzēt” apvilktaajā reģionā [77], [101], [102].

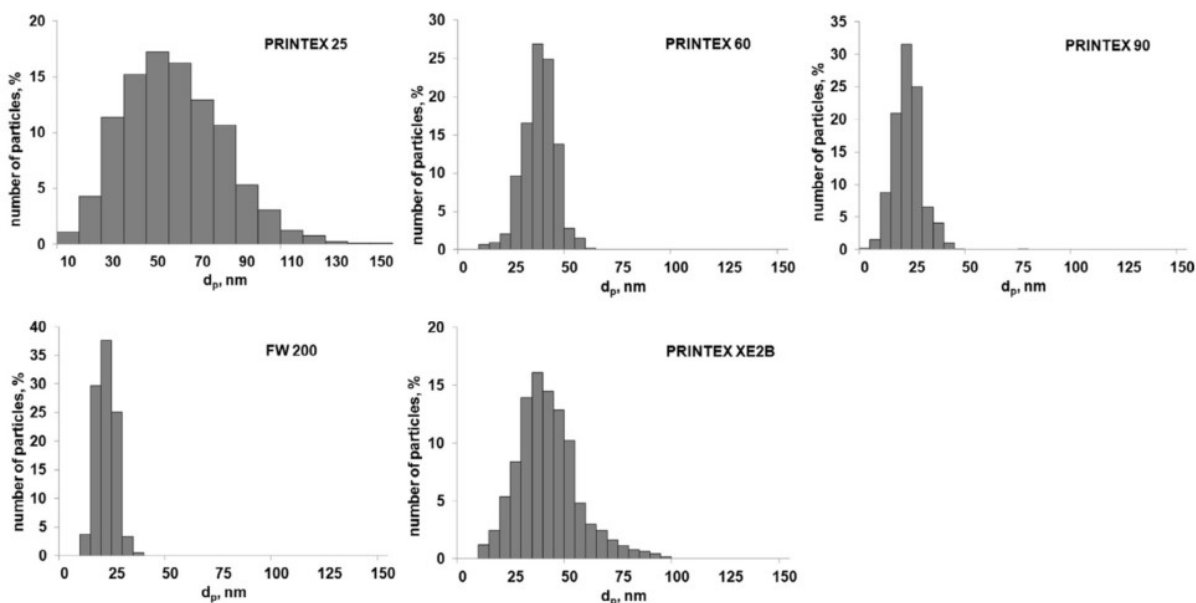
Oglekļa nanocaurulītēm piemīt augsta elastība *high flexibility*, mazs blīvums, liela ģeometrieķo izmēru L/D attiecība *large aspect ratio*, kā arī daži literatūras avoti norāda uz lielu stiepes moduli un stiepes izturību. Ražošanas procesā nanocaurulītes iegūst pavedienvēdā (samezglotas), tādējādi, ievietojot CNT polimēra matricā, CNT parāda tikai daļu no sava potenciāla. Tādējādi CNT nespēj pilnībā “nodot” savas izcilās īpašības gatavajam produktam.

Tā kā CNT vienkāršākajā skaidrojumā iegūst „sarullējot” grafēna plāksni, ir iespējams iegūt trīs veidu struktūras nanocaurulītes (1.12. attēls): zigzaga, atzveltņes krēsla un hirālās struktūras oglekļa nanocaurulītes. Šādas struktūras iegūst grafēna plakni „sarullējot” dažādos vektoros, proti, (8;8), (8;0) un (10;-2) [77], [102].



1.12. att. Nanocaurulītes struktūru veidi: a – shematisks grafēna plāksnes bišu šūnu struktūras attēlojums; „sarullēšana” no vektoriem  $(8;8)$ ,  $(8;0)$  un  $(10;-2)$  var radīt atzveltnes krēsla (b), zigzaga (c) un hirālās jeb simetriskās struktūras nanocaurulītes [102].

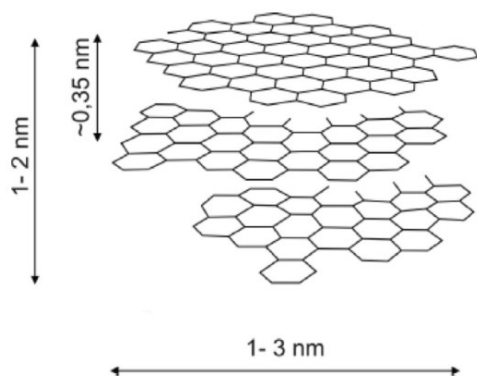
Oglekļa kvēpi (CB – no angļu val. *carbon black*) ir industrijā plaši lietots materiāls, ko izmanto par riepu gumijas pildvielu, krāsvielu un arī elektrovadošu un UV satabilizējošu īpašību piešķiršanai polimēru materiāliem [103]. Vidējais CB izmērs ir no 10 līdz 100 nm diametrā atkarībā no veidošanās mehānisma (1.13. attēls), kā arī krasi var atšķirties katra CB veida daļiņu vidējais izmēru sadalījums. Miroslava Pavlita un viņas zinātniskā komanda [104] ir izpētījusi dažādu CB veidu daļiņu izmēru sadalījumu. Kā var redzēt 1.13. attēlā, izmēru sadalījums ir diezgan plašs, bet vislielākās daļiņas ir Printex 25 nanodaļiņām (68% primāro daļiņu diametrs ir 20-60 nm). Mazākās nanodaļiņas ir Printex 90 un FW200 (diametrs ir 10-20 nm).



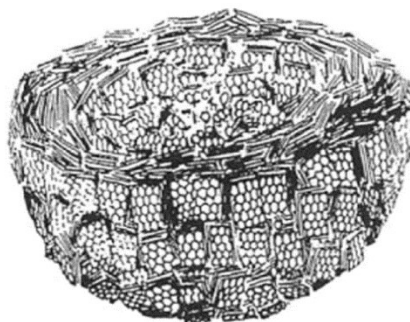
1.13. att. Primāro daļiņu diametru sadalījums pieciem dažādiem CB veidiem [104].

CB sastāv no grafitiskiem domēniem, kuros ietilpst 3-4 grafēna slāņi ar vidējo laterālo izmēru līdz 3 nm un starpslāņu attālumu aptuveni 0,35 nm (1.13. attēls). Šos domēnus bieži sauc par struktūras pamatvienībām [105], [106]. Uz šīm daļiņām nevar attiecināt terminus kristalīti vai nanokristalīti, jo tām nav pilnībā sakārtota trīsdimensionāla struktūra, tomēr literatūrā nereti tiek lietoti šie termini [107]. CB struktūras pamatvienības ir koncentriski orientētas ap kodolu, kas ir vairāk amorfs (1.14. attēls), tādējādi nodrošinot “sīpolveida” struktūru.

a)



b)

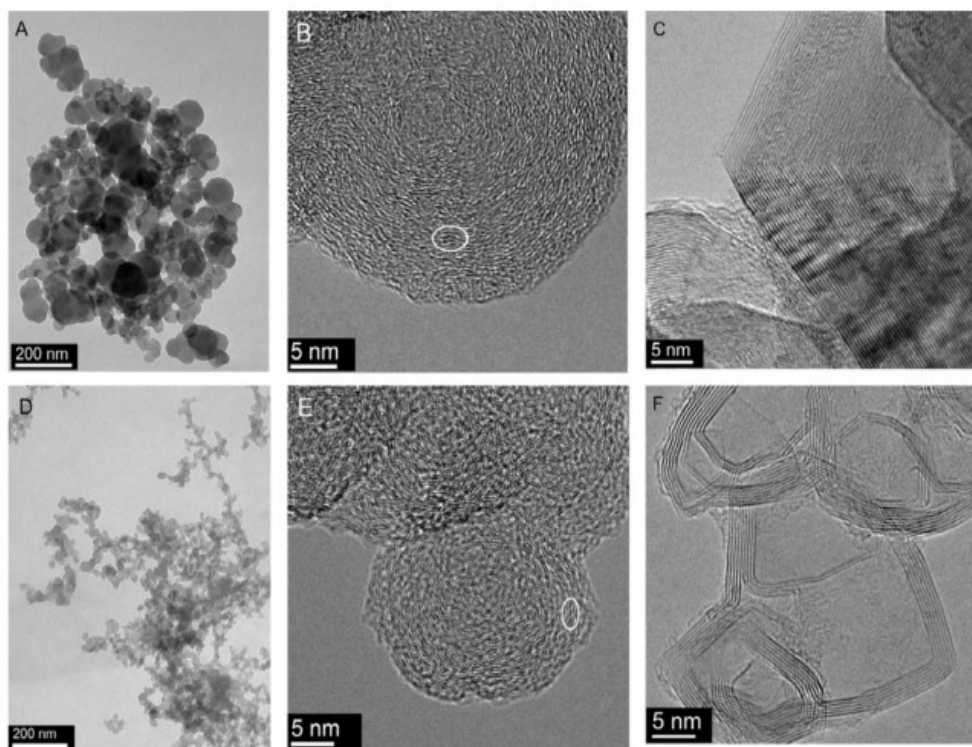


1.14. att. Grafēna slāņu jeb CB struktūras pamatvienību izvietojums (a) un CB primārās daļiņas skice (b), kas sastāv no grafitiskām struktūras pamatvienībām [103], [108].

Paaugstinātas temperatūras iedarbībā CB uzvedas līdzīgi kā dažādi dabiskie oglekļa materiāli, izejot cauri karbonizācijas un grafitizācijas posmiem. 1.15. attēlā redzami divu CB veidu (Printex 25 un FW200) TEM attēli pirms un pēc termoapstrādes. 1.15. attēla A un D daļā ir parādīti abu pētīto paraugu agregāti un aglomerāti. Gluži kā iepriekš teikts, arī šajos abos paraugos saglabājas līdzīga koncentriska struktūra (1.15. attēls B un E). Sasniedzot 2600 °C



temperatūru, CB nanodaļiņas “iegūst” heksagonālu simetriju (1.15. attēls C un F), kas iepriekš novērots arī *G. Kaye* pētījumos [109].



1.15. att. Morfoloģijas un struktūras salīdzinājums diviem CB paraugiem pirms un pēc termoapstrādes [104].

### 1.2.3. Kvantu pretestības ķīmiskā sensora izgatavošana

Kompozītu pagatavošanā vislielākais izaicinājums ir nanodaļiņu vienmērīga disperģēšana polimērā. Pastāv vairākas kompozītu (šajā gadījumā kvantu pretestības ķīmiskais sensors) izgatavošanas metodes: sausā maisīšana (pulveri), sajaukšana šķidrā fāzē, sajaukšana kausējumā, *in-situ* polimerizācija un sajaukšana, izmantojot virsmaktīvo vielu.

Viena no vispopulārākajām metodēm ir sajaukšana šķidrā fāzē, izmantojot kādu šķīdinātāju. Izmantojot šo metodi, ir iespējams nodrošināt nanodaļiņu aglomerātu sadalīšanos un vienmērīgu dispersiju polimēra matricā. Šī metode sastāv no trīs soļiem: nanodaļiņu disperģēšana piemērotā šķīdinātājā, sajaukšana ar polimēru un maisījuma uzklāšana uz substrāta. Maisīšanas procesā var izmantot dažādas ierīces kā magnētiskos maisītājus, bīdes maisītājus un ultraskaņas homogenizatorus. Ultraskaņas izmantošana var notikt divos veidos: izmantojot ultraskaņas vanniņu un izmantojot “pirkstu”. Pārāk lielas jaudas izmantošana ilgstošus laika periodus var izraisīt, piemēram, CNT saīsināšanos.

Izmantojot sajaukšanu, šķidrā fāzē jāņem vērā izmantotā šķīdinātāja iztvaikošanas laiks, jo šis laiks lielāks, jo lielāka iespējas, ka disperģētās nanodaļiņas atkārtoti aglomerēsies. Lai izvairītos no šādas problēmas, ir iespējams gatavā maisījuma uzklāšanu veikt ar rotācijas palīdzību vai arī maisījumu uzklāt uz uzkarsēta substrāta, kas palielinās šķīdinātāja iztvaikošanas ātrumu.

Vēl viena polimēra un nanodaļiņu kompozītu metode izgatavošanas metode ir sajaukšana kausējumā. Lai gan sajaukšana šķidrā fāzē ir ļoti noderīga nanodaļiņu vienmērīgai dispersēšanai, tā tomēr nav piemērota izmantošanai industriālajos un ražošanas procesos. Ražošanas procesos vispiemērotākā ir sajaukšana kausējumā, jo šai metodei ir zemas izmaksas, tā ir vienkārši izmantojama lielos apjomos. Būtībā sajaukšana kausējumā ir polimēra izejmateriāla izkausēšana līdz viskozam šķidrumam, kurā pēc tam tiek ieviestas nanodaļiņas. Tomēr nereti augsta temperatūra un viskoza maisīšana var ietekmēt nanodaļiņu īpašības un pat sadalīt tās fragmentos. Tāpat pārāk augstas temperatūras izmantošana var ietekmēt polimēra īpašības, tāpēc šajā metodē ļoti svarīga ir optimālas temperatūras ievērošana.

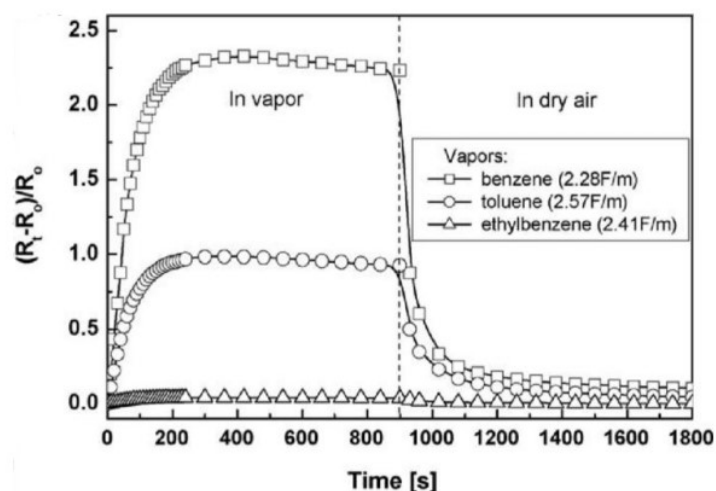
Pēdējos gados populāra ir kļuvusi *in-situ* polimerizācija, galvenā šīs metodes priekšrocība ir polimēra makromolekulu “uzpotēšana” uz nanodaļiņu, piemēram, CNT sienīņām. Šī metode ļauj salīdzinoši viegli izveidot kompozītus ar lielu nanodaļiņu saturu tajos, kā arī nodrošina nanodaļiņu “sajaukšanos” ar plašu polimēru matricu klāstu. Šī metode atvieglo kompozītu veidošanu no slikti šķīstošiem vai termiski nestabiliem polimēriem, kuru izmantošana iepriekš nosauktajās metodēs būtu neiespējama vai krietni apgrūtināta.

#### 1.2.4. Kvantu pretestības ķīmiskā sensora īpašības

Kā jau iepriekš minēts, nanodaļiņu ieviešana disperģēšana polimēra matricā nozīmīgi būtiski izmaina tā mehāniskās, elektriskās un termiskās īpašības, tāpat iegūtā kompozīta īpašības ietekmē arī matricas materiāla un pildvielas morfoloģija un starpfāžu iedarbība [110]. Kompozīta, šajā gadījumā kvantu ķīmiskās pretestības sensora, īpašības ir atkarīgas no lietotās pagatavošanas metodes. Ir svarīgi apzināties, kuras īpašības ir nozīmīgas un kura pagatavošanas metode ir vispiemērotākā vēlamo īpašību iegūšanai. Spilgts piemērs ir CNT virsmas modifikācija, kas var ievērojami uzlabot kompozīta mehāniskās īpašības, bet samazināt elektriskās īpašības. Šādā veidā, kombinējot matricas materiālu un pildvielu, ir iespējams iegūt kompozītmateriālu ar vajadzīgajām īpašībām, piemēram, polimēra – keramikas kompozītmateriāliem ir lielāks elastības modulis nekā tīram polimēram, bet tie nav tik trausli, kā keramiskie materiāli [111]. Līdzīgi ir arī ar polimēra – oglekļa kompozītmateriāliem, kur ogleklis galvenokārt tiek pievienots, lai kompozītmateriālam piešķirtu elektrovadošās īpašības [77].

Kvantu pretestības ķīmiskajiem sensoriem ļoti svarīgi ir, lai GOS molekulas difundētu kompozītmateriālā. Pretējā gadījumā nebūtu novērojams sensorefekts (šajā darbā ar vārds sensorefekts apzīmē relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu laikā, kad paraugs ievietots kādos GOS tvaikos). Tvaiku molekulu difūzija polimēra kompozītā izraisa materiāla uzbrišanu, piemēram, polārā celuloze uzbriest ūdens tvaikos, bet nepolārā gumija neuzbriest. Jo vairāk polimērs uzbriest, jo lielāks sensorefekts novērojams. Palielinoties tvaiku polaritātei, sensorefekts gumijai samazinās, bet celulozei palielinās [73]. Pētnieks *Wei Zeng* [75] savā darbā novērojis, ka sensorefektu ietekmē arī GOS molekulu izmērs. Palielinoties GOS molekulu izmēram, kompozītmateriāla sensorefekts samazinās. 1.16. attēlā redzams, ka GOS ar līdzīgu dielektrisko caurlaidību, bet dažādiem molekulu izmēriem uzrāda, dažādus sensorefektus [112]. Attiecīgi vislielākā elektriskās pretestības izmaiņa *oglekļa/β-CD-blockPDEA* kopolimēram ir benzola tvaikos, kura molekulas veido benzola gredzeni bez sānu

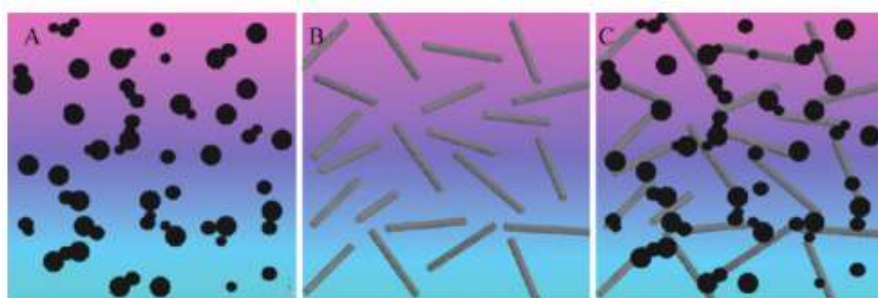
atzariem. Toties mazāku elektriskās pretestības izmaiņu uzrāda toluola un etilbenzola tvaiki, kuru molekulas ir daudz lielākas un ar sānu atzariem [77].



1.16. att. Sensorefekts oglekļa/ $\beta$ -CD-block-PDEA kopolimēra kompozītam dažādos GOS 100 ppt koncentrācijā (oglekļa koncentrācija 3 masas procenti; aiz GOS nosaukumiem dotas dielektriskās caurlaidības vērtības attiecīgajiem GOS un ar raustītu līniju atdalītas absorbcijas un desorbcijas zonas) [112].

#### 1.2.4.1. Hibrīdie kompozīti

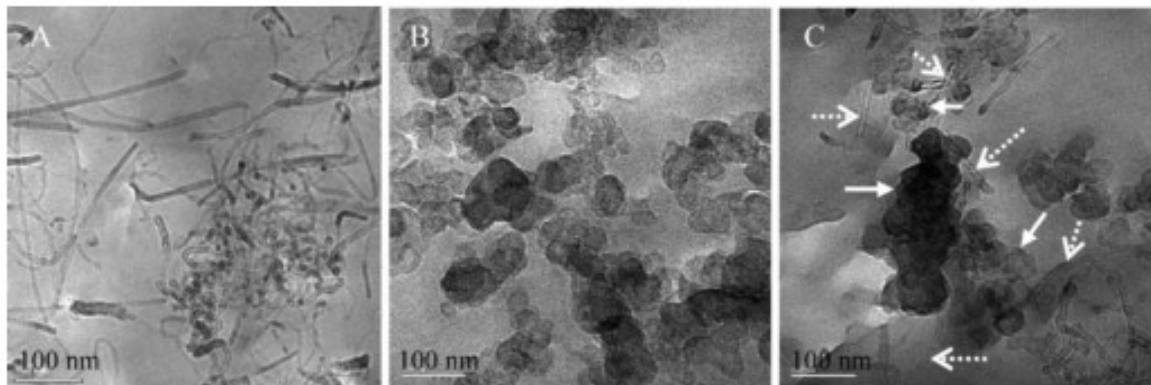
Ir iespējams veidot arī hibrīdos kompozītus, izmantojot vairākas komponentes, piemēram, divas dažādas nanopildvielas. Variējot abu nanopildvielu veidu daudzumu un savstarpējo mijiedarbību, ir iespējams iegūt dažādas īpašības un nereti mazākas kompozīta izgatavošanas izmaksas. Par piemēru var minēt pētnieka *Peng-Cheng Ma* [113] un viņa zinātniskās grupas pētījums, kur epoksīda matricā tika iejauktas gan CNT, gan CB dažādās koncentrācijās. Ja pieņem, ka nanodaļiņas ir vienmērīgi disperģējkušās pa visu epoksīda matricu, tad shematiski tam būtu jāizskatās kā 1.17. attēlā.



1.17. att. Shematisks nanostrukturēta hibrīdkompozīta nanodaļiņu izkārtojums epoksīda matricā. (A) tikai CB, (B) tikai CNT, (C) CNT un CB kopā [113].

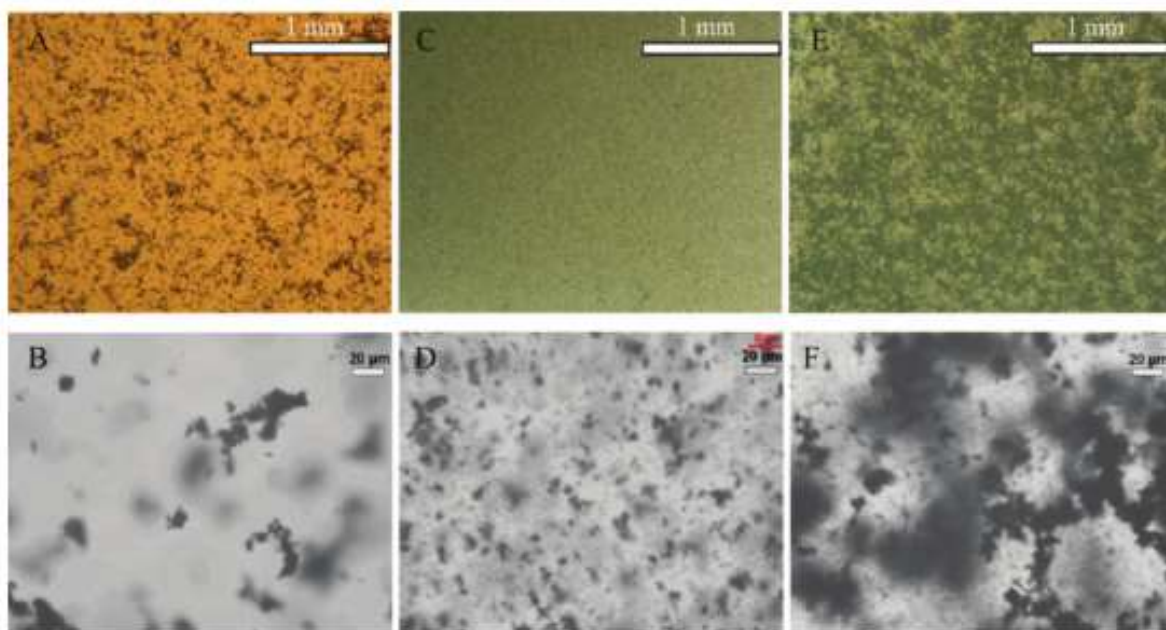
Pētnieks *Peng-Cheng Ma* un viņa zinātniskā grupa pārbaudīja arī reālo nanodaļiņu dispersiju hibrīdajos kompozītmateriālos. 1.18. attēlā (A) ir iespējams redzēt CNT dispersiju epoksīda matricā, kur vienlaikus atrodas samērā lieli CNT aglomerāti un atsevišķas disperģētas

CNT nanodaļiņas. Gadījumā, ja epoksīda matricā ir tikai CB nanodaļiņas, tad tās disperģējās agregātos, kas savā starpā veido tādas kā elektrovadošas ķēdes. Kad epoksīda matricā ievieto gan CB, gan CNT, tad CNT darbojas kā “savienotājs”, kas savieno savā starpā CB agregātus. Jāpiemin, ka tas ir iespējams, ja ir optimāla disperģēšanas pakāpe.



1.18. att. Elektrovadošo nanodaļiņu dispersija epoksīda matricā: (A) CNT aglomerāti pie 0,2 % CNT daudzuma matricā; (B) CB dispersija pie 0,2 % CB daudzuma; (C) CNT (norādīts ar bultām) un CB aglomerātu izkārtojums epoksīda matricā pie 0,2 % CNT un 0,2 % CB daudzuma matricā [113].

Veicot tālāku izpēti, noskaidrots, ka CNT nanodaļiņas tiecas aglomerēties un kopējais tilpuma aizpildījums ir mazs (1.19. attēls (A) un (B)). Nedaudz labāka situācija vērojama CB gadījumā (1.19. attēls (C) un (D)), CB nanodaļiņu dispersija ir daudz vienmērīgāka, tomēr atsevišķi agregāti ir noevērojami pie lielāka palielinājuma. Tomēr nanostrukturēta hibrīdkompozīta gadījumā redzams (1.19. attēls (E) un (F)), ka abas nano pildvielas “savijušās” kopā veidojot stabilus elektrovadošos kanālus. No tā ir iespējams secināt, ka nanostrukturētu hibrīdkompozītu pagatavošanā liela nozīme ir nanodaļiņu vienmērīgai dispersijai un savstarpējai mijiedarbībai [113].

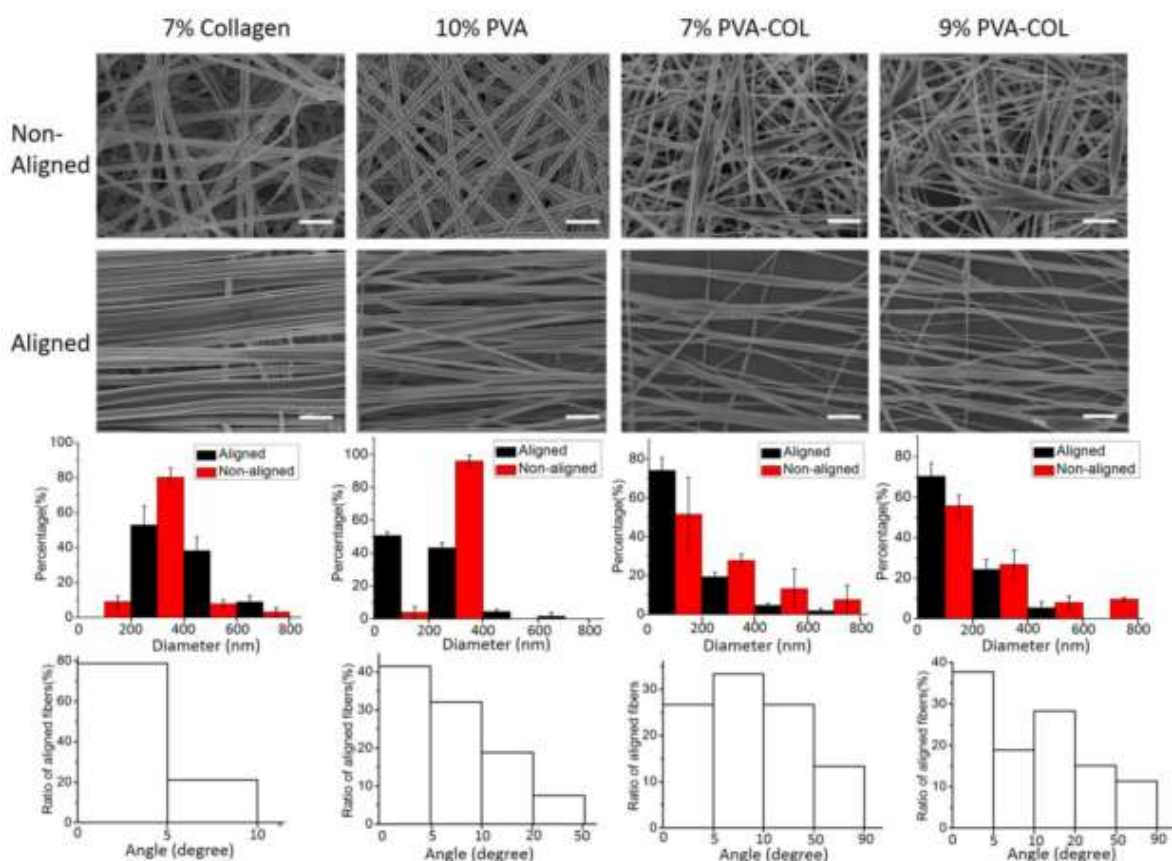


1.19. att. Optiskā mikroskopa attēli, caurejošās gaismas režīmā, nanostrukturētiem kompozītiem ar dažādu palielinājumu: (A un B) 0,2 % CNT; (C un D) 0,2 % CB; (E un F) 0,2 % CNT un 0,2 % CB [113]

#### 1.2.4.2. Orientētie kompozīti

Kā jau iepriekš minēts, nanodaļiņu dispersija un tās ietekme uz kompozīta īpašībām vēl jo prožām ir svarīgs pētījumu objekts visā pasaulē. Polimēra matricā ir iespējams orientēt dažāda veida pildvielas ar dažādām metodēm. Divas izplatītākās orientēšanas metodes ir mehāniskā orientēšana, kad, piemēram, stiepes rezultātā, notiek kompozīta pildvielu orientācija noteiktā virzienā, un elektriskā orientācija, kad daļiņas sakārtojas maiņstrāvas vai līdzstrāvas lauka iedarbībā. 1.20. attēlā redzamas orientētas nanošķiedras, kas iegūtas ar elektrovērpšanas palīdzību [3]. Šeit redzams, ka izveidojušās šķiedras un to sakārtošanās lenķis ir atkarīgs no izmantotajiem materiāliem un to daudzumiem. Analogiski arī polimēru kompozītos, kur nanopildvielas tiek orientētas, to sakārtošanās ir atkarīga gan no pildvielas koncentrācijas polimēra matricā, gan no izmantotajiem materiāliem.

Orientāciju var veikt arī, izmantojot elektrisko lauku, kā tas ir darīts *Jinming Jian* [3] veiktajos pētījumos par viensieniņas oglekļa nanocaurulīšu un divu jonomēru: poli(3,4-etilēndioksitiofēna) un polistirolsulfonāta maisījuma (PEDOT/PSS) kompozītmateriālu izmantošanu gāzu sensoros (1.21. attēls (A) un (B)).

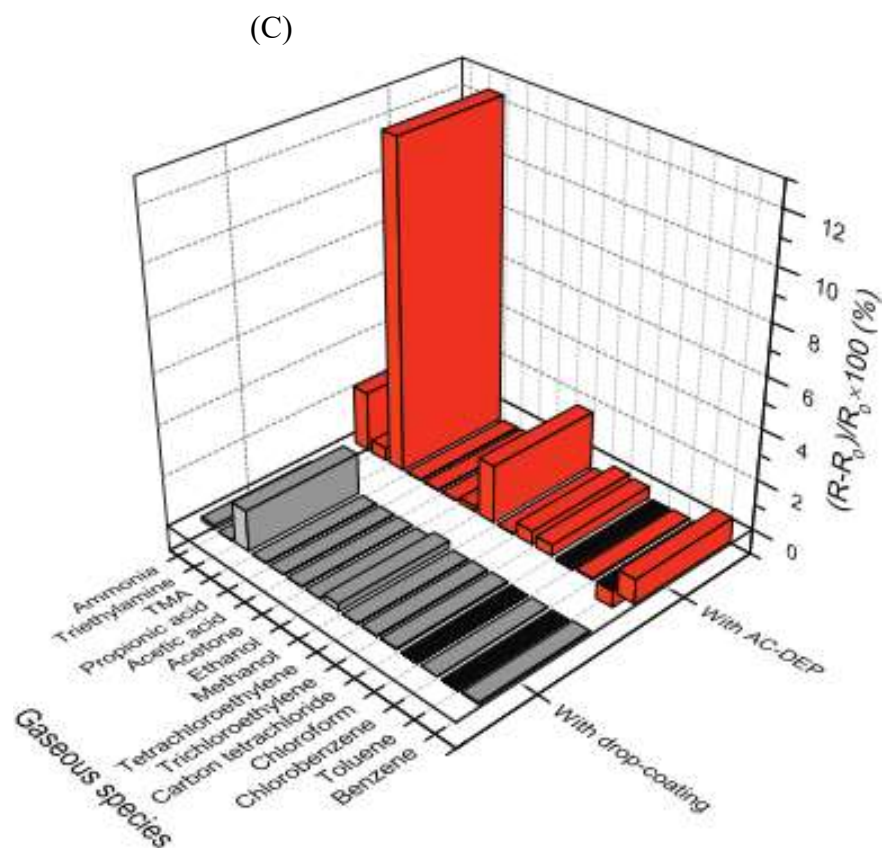
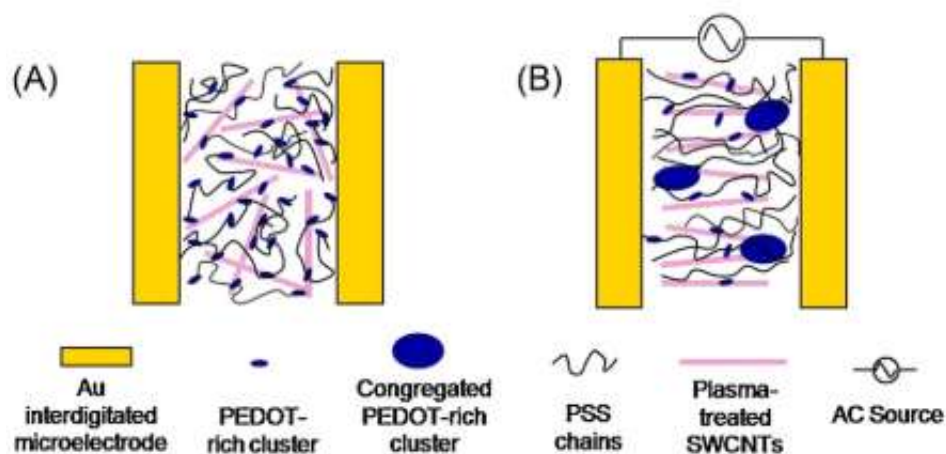


1.20. att. SEM attēli neorientētām (pirmā rinda) un orientētām (otrā rinda) nanošķiedrām. Diametra izkliede (trešā rinda) un orientēšanas leņķa histogrammas (ceturtā rinda). Mērogs  $2\mu\text{m}$  [3].

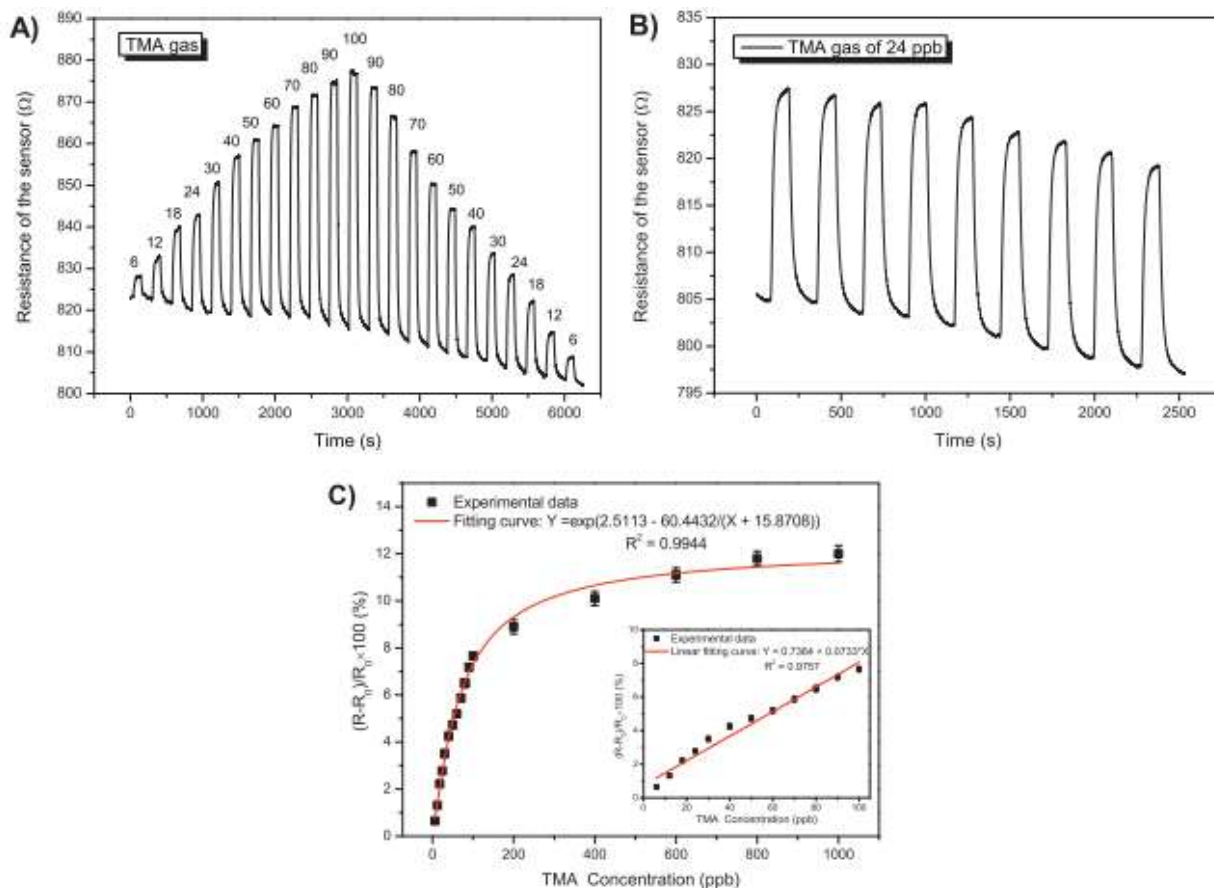
Šis kompozīts orientēts ar maiņstrāvas palīdzību, kur  $10\mu\text{l}$  kompozīta ūdens dispersijas orientēts uz substrāta ar zelta elektrodiem (attālums starp elektrodiem  $40\mu\text{m}$ ). Orientācija veikta 3 min ar 5V pielikto spriegumu un frekvenci 2 MHz, pēc tam paraugi atstāti iztvaikot istabas temperatūrā. Struktūras orientācijas rezultātā iegūti uzlaboti sensorefekta rādījumi (1.21. attēls (C)) 10 ppm koncentrācijā un trimetilamīna gadījumā (TMA) sasniegta pat dažu desmitu ppb (*parts per bilion*; 1.22. attēls) [3]. 1.22. attēlā redzams, ka dotais kompozīts uzrāda sensorefektu jau no 6 ppb un mērījumi ir atkārtojami, tātad kompozītu ir iespējams lietot atkārtoti. Kompozīta sensorefekts eksponenciāli pieaug līdz 1000 ppb koncentrācijai, bet līdz 100 ppb koncentrācijai sensorefekts pieaug lineāri.

Jinming Jian [3] iegūti rezultāti pierāda, ka izgatavotos sakārtotas struktūras (orientētas) polimēra kompozītus ir iespējams nozīmīgi uzlabot kompozīta sensorās īpašības (salīdzinot ar neorientētu struktūru). Šajā piemērā, gan jāņem vērā, ka kompozīta izveidē izmantotas ne tikai elektrovadošas pildvielas, bet arī elektrovadošs polimērs, kā rezultātā elektriskā lauka līniju virzienā sakārtojas ne tikai nanopildviela, bet arī elektrovadošā polimēra makromolekulas.





1.21. att. Kompozīta shematiskā uzbūve (A), ja tas izveidots ar iemērkšanas metodi un (B), ja izmatots papildus arī maiņspriegums. (C) tiek attēlots PEDOT/PSS-CNT paraugu, kas uzklāti iemērcot un orientēti ar maiņspriegumu, sensorā reakcija. Paraugi ievietoti 10 ppm koncentrācijā dažādos gaistošo savienojumu tvaikos [3].

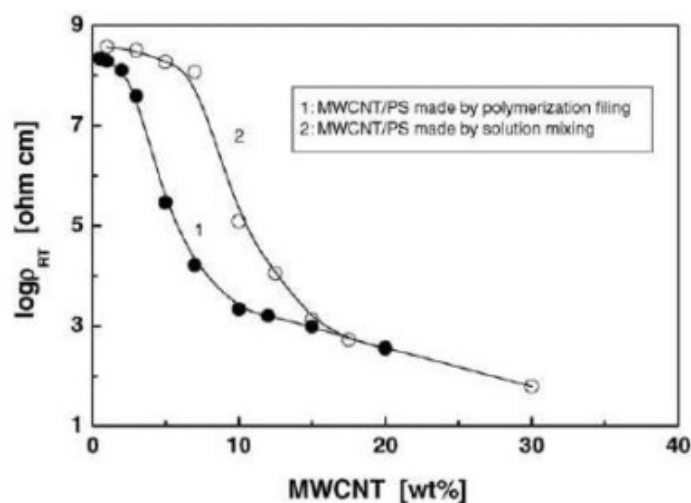


1.22. att. PEDOT/PSS-CNT paraugu sensorefekts TMA tvaikos 6 - 100 ppb koncentrācijā (a), sensorefekta atkārtojamība 24 ppb TMA tvaiku koncentrācijā (b) un eksperimentālo datu salīdzināšana ar teorētiskajām līknēm (c) [3].

### 1.3. Kvantu pretestības ķīmiskā sensorefekta teorētiskais apraksts

Kā jau iepriekš minēts, nanodaļiņu dispersija un daudzums ir ļoti svarīgs kompozītu pagatavošanā, it īpaši kvantu pretestības ķīmiskā sensora pagatavošanā. Pārsvārā polimēru matricas, ko izmanto KPĶS izgatavošanā ir izolatori, tiem pievienojot elektrovadošas nanodaļiņas, veidojas elektrovadošs kompozīts. Palielinot pildvielas daudzumu, nevadošais materiāls maina īpašības no izolatora līdz elektrisko strāvu vadošam materiālam. Šādu parādību sauc par perkolāciju (1.23. attēls), ko var aprakstīt ar statistiskās perkolācijas teoriju [114]–[116]. Nanodaļiņu koncentrāciju ( $\phi_c$ ), pie kuras notiek šī pāreja, sauc par perkolācijas sliekšni jeb kritisko punktu. Ir pierādīts, ka perkolācijas sliekšņa apgabalā kompozīti uzrāda paaugstinātu jutību uz nelielām mehāniskām deformācijām [117], kā arī uz GOS iedarbību [118], [119], kas arī ir KPĶS darbības pamatā. Sensora (kompozīta) darbības mehānisms skaidrojams no perkolācijas teorijas pamatiem. Kompozītu ievietojot GOS tvaikos, tvaiku molekulas adsorbējas uz kompozīta virsmas un difundē kompozītā un pārtrūkst starpmolekulārās saites starp polimēra makromolekulām. Tā rezultātā polimēra makromolekulas attālinās viena no otras, un attālinās arī elektrovadošās pildvielas (un to agregāti). Tas izraisa tuneļstrāvu samazināšanos plānajos matricas slāņos starp elektrovadošajām pildvielām, un kompozīta elektriskā pretestība pieaug [120].





1.23. att. Kompozīta īpatnējā elektriskā pretestība istabas temperatūrā atkarībā no MWCNT satura un parauga iegūšanas paņēmiena [118].

Ja pildvielas koncentrācijas ir lielākas par  $\varphi_c$  kompozīta elektrovadītspēja strauji pieaug, un to var aprakstīt ar vienādojumu:

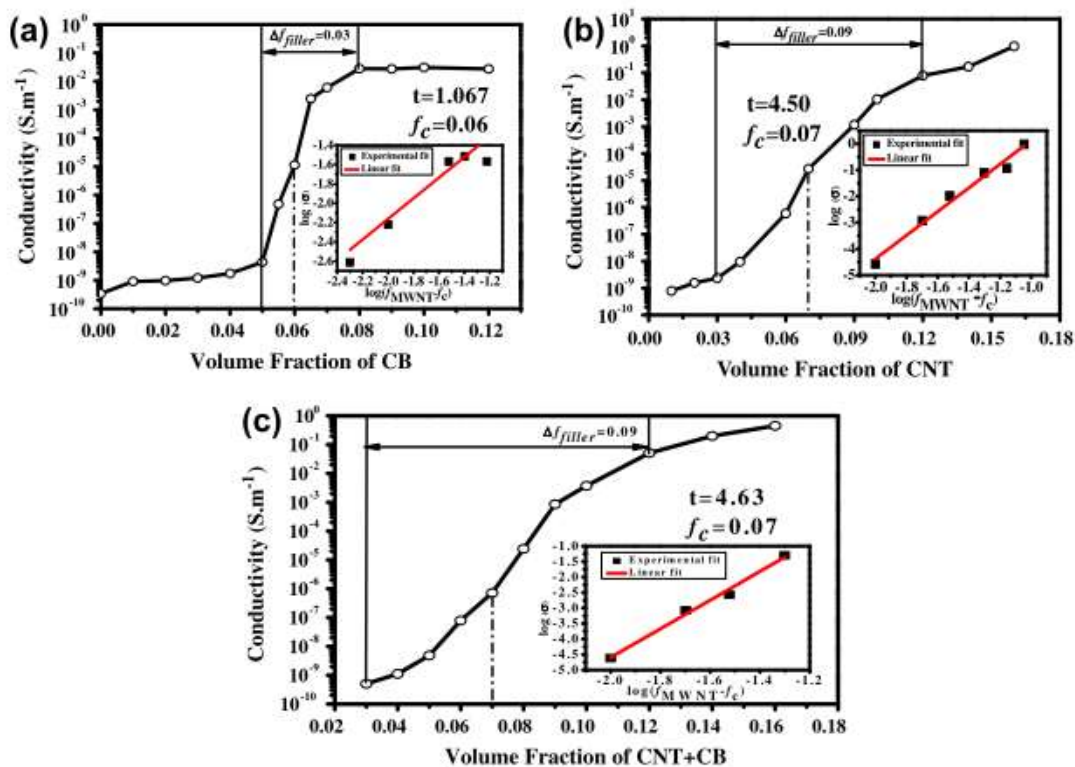
$$\sigma = \sigma_o |\varphi - \varphi_c|^t \quad (1.1)$$

kur  $\sigma_o$  ir elektrovadošās fāzes vadītspēja,

$\varphi$  – elektrovadošās fāzes tilpuma daļa,

$t$  – raksturo izveidotā elektrovadošā tīkla dimensionalitāti [121].

Lieluma  $t$  vērtība var atšķirties, bet ja tā ir robežās no 1,6 līdz 2,0, tad to sauc par perkolācijas kritisko indeksu [122]. Ja iegūtās  $t$  vērtības atšķiras no iepriekš minētajām, tad to sauc par  $t$  vērtības diverģenci [123]. 1.24. attēlā redzami perkolācijas grafiki, izmantojot dažādas pildvielas, kā arī noteiktas  $t$  un  $\varphi_c$  vērtības. Ja kompozītā ievadītas tikai CB nanodaļiņas, tad  $t$  ir 1,067 un kritiskā koncentrācija  $\varphi_c$  ir 0,06 tilpuma daļas (6 tilpuma %) un CNT gadījumā  $t$  ir 4,50 un  $\varphi_c$  ir 0,07 tilpuma daļas. Toties izveidojot hibrīdkompozītu ar abām pildvielām (CB un CNT) indekss  $t$  palielinās līdz 4,63 un  $\varphi_c$  ir 0,07 tilpuma daļas [122].



1.24. att. Elektriskās vadītspējas atkarība no pildvielas daudzuma termoplastiskā polimēra matricā, (a) CB, (b) CNT, (c) CB un CNT [122]

Gan 1.24. attēlā, gan citos zinātniskajos rakstos apkopotā informācija liecina, ka reālās  $\phi_c$  un  $t$  vērtības neatbilst klasiskajā perkolācijas teorijā aprakstītajam. Šīs nesakritības ir saistītas ar daļiņu struktūru (formu) un izvietojumu (dispersiju, orientāciju) matricā. *I. Balber* savos pētījumos [5], [124] konstatēja, ka starp divām blakus esošām daļiņām (arī agregātiem un aglomerātiem) pastāv plāns polimēra slānis (1.25. attēls), kurā var eksistēt tunelstrāvas. Tāpat tiešs daļiņu kontakts var būt tikai agregātu un aglomerātu ietvaros. Pēc literatūras datiem tunelēšanās ir kvantu parādība, kad kvantu daļiņa (elektrons) iziet cauri barjerai, kuras platums ir salīdzināms ar elektrona viļņa garumu. Šī parādība tiek skaidrota ar kvantu duālismu proti kvantu daļiņai vienlaicīgi piemīt gan daļiņas, gan viļņa īpašības. Tiešu elektronu tunelēšanās skaidrojumu ir iespējams iegūt atrisinot Šrēdingera vienādojumu elektronam kvantu bedrē ar noteiktu potenciālās barjeras augstumu un platumu [123], [125]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) \quad (1.2)$$

kur  $i$  ir imaginārā daļa,

$\Psi(x, t)$  – Šrēdingera viļņu funkcija,

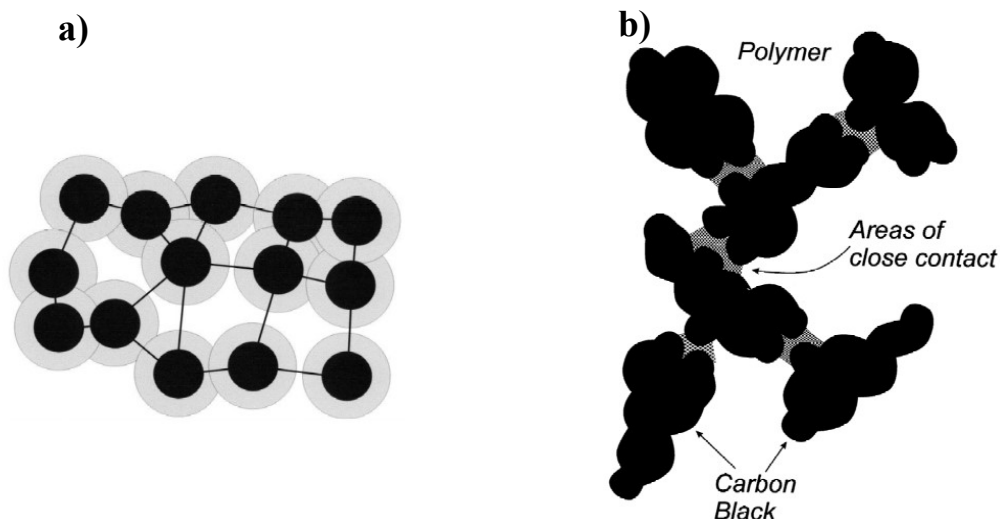
$x$  – daļiņas atrašanās kvantu bedrē,

$t$  – laiks,

$\hbar$  - apgrieztā Planka konstante,

$m$  – daļiņas masa,

$V$  – potenciālā enerģija.



1.25.att. (a) Elektrovadošo CB tīkls polimēra matricā, kur pelēkā zona ir efektīvais tunelēšanās attālums. (b) Augstas struktūras CB daļiņu izkliedes modelis polimēra matricā [5].

Kvantu mehānika dod Šrēdingera vienādojuma atrisinājumu divu viļņu funkciju veidā:

- 1)  $\Psi_2(x)A_2e^{ikx} + B_2e^{-ikx}$  periodiskā funkcija barjeras iekšienē;
- 2)  $\Psi_1(x)A_1e^{ax} + B_1e^{-ax}$  eksponenciāli dilstoša funkcija ārpus barjeras, ja  $x > a$  un  $x < 0$ .

Elektrona viļņa funkcija ārpus barjeras ir periodiska viļņa funkcija ( $\Psi_3(x)A_3e^{ikx} + B_3e^{-ikx}$ ) līdzīga ( $\Psi_1(x)$ ), bet ar samazinātu amplitūdu ( $A_3 < A_1$  un  $B_3 < B_1$ ), ja potenciālās barjeras platums ( $w$ ) ir salīdzināms ar elektrona viļņa garumu. Tādējādi varbūtība atrast elektronu otrpus barjerei nav 0. Elektronu viļņu funkcija kvantu bedrē, kas atspoguļo elektronu tunelēšanos, ir attēlota 1.26. attēlā. Jau 1963. gadā *John G. Simmons* aprakstīja pētījumus par elektrisko tunelēšanos starp diviem elektrodiem, kas atdalīti ar plānu izolējošu slāni. Šeit tunelēstrāvu pie zemām pieliktā sprieguma vērtībām var noteikt [123], [126]:

$$I = \frac{3e^2\sqrt{2m\phi}}{2sh^2} V \cdot \exp\left(-\frac{4\pi s}{h}\sqrt{2m\phi}\right) \quad (1.3)$$

kur  $e$  – elektrona lādiņš,

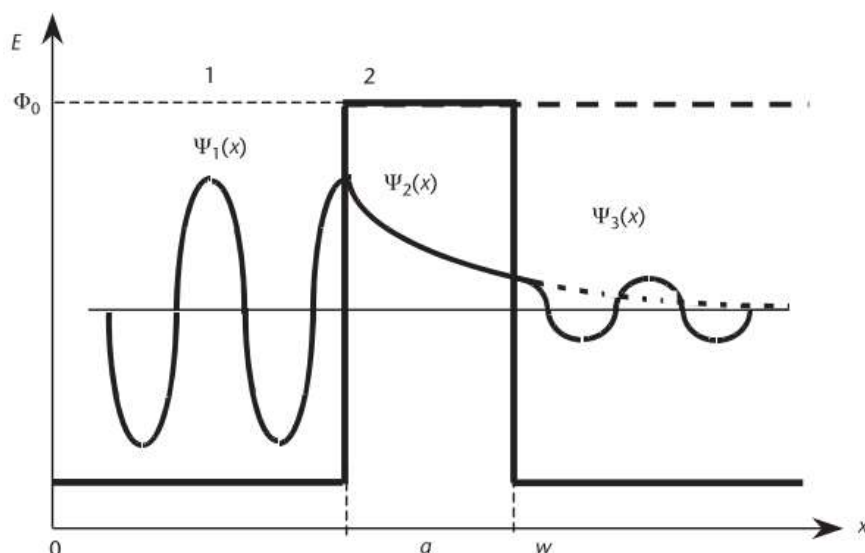
$m$  – elektrona masa,

$\phi$  – potenciāla barjeras augstums,

$s$  – izolējošās kārtiņas biezums,

$V$  – pieliktais spriegums,

$h$  – Planka konstante.



1.26.att. Elektronu viļņu funkcijas kvantu bedrē ar noteiktu potenciāla barjeras augstumu ( $\Phi_0$ ) un platumu ( $w$ ), kas atspoguļo tunelēšanās efektu [125].

Marco T. Connors savos pētījumos tunelēšanos starp elektrovadošām daļiņām, kas atdalītas ar plānu, nevadošu polimēra slāni, apraksta ar vienādojumu:

$$\ln \sigma_{DC} \sim -\Phi^{-1/3} \quad (1.4)$$

kur  $\sigma_{DC}$  ir kompozīta līdzstrāvas īpatnējā elektrovadāmība,  
 $\Phi$  – pildvielas koncentrācija.

Balstoties uz Xiang-Wu Zhang izstrādāto modeli [127] (ko izmantojis arī Māris Knite poliizoprēna un CB kompozītiem stiepes deformācijā [128]) kopējo kompozīta elektrisko pretestību var aprēķināt pēc:

$$R = \left(\frac{L}{N}\right) \left(\frac{8\pi\hbar s}{3a^2\gamma e^2}\right) \exp(\gamma s) \quad (1.5)$$

kur  $L$  - elektrovadošo daļiņu skaits vienā vadošajā kanālā,

$N$  - elektrovadošo kanālu skaits,

$\hbar$  - Planka konstante,

$s$  - mazākais attālums starp vadošajām daļiņām,

$a^2$  - efektīvais tunelēšanas šķērsgriezums (*effective crosssection of tunneling*),

$e$  - elektrona lādiņš.

$\gamma$  var aprēķināt pēc:

$$\gamma = \frac{4\pi(2m\phi)^{0.5}}{\hbar} \quad (1.6)$$

kur  $m$  – elektrona masa

$\phi$  – potenciāla barjeras augstums starp blakus esošajām daļiņām.

Ja paraugu deformē (*stress*), tā elektriskā pretestība izmainīsies, jo elektrovadošās daļiņas attālināsies. Pieņemot, ka daļiņas attālinās no  $s_o$  uz  $s$ , relatīvo elektrisko pretestību ( $R/R_o$ ) var aprēķināt pēc:

$$\frac{R}{R_o} = \left(\frac{s}{s_o}\right) \exp[\gamma(s - s_o)] \quad (1.7)$$

kur  $R_o$  ir sākuma pretestība

$s_o$  ir sākotnējais daļiņu attālums.

Ja elastomēram stiepes deformācijā attālumu  $s$  var izteikt pēc:

$$s = s_o(1 + \varepsilon) = s_o\left[1 + \left(\frac{\Delta l}{l_o}\right)\right] \quad (1.8)$$

kur  $\varepsilon$  ir elastomēra matricas stiepes deformācija,

$\Delta l$  ir kompozīta deformācija,

$l_o$  ir parauga sākuma garums.

Apvienojot formulu (1.8) ar (1.7) iegūst:

$$\ln R = \ln R_o + \ln \left[1 + \left(\frac{\Delta l}{l_o}\right)\right] + A_o \left(\frac{\Delta l}{l_o}\right) \quad (1.9)$$

kur  $A_o = \gamma s_o$ .

Māra Knites [1], [2] veiktajos eksperimentos pētīti poliizoprēna un CB (10 masas daļas) kompozīti. Iegūtie rezultāti (1.27. attēls) norāda uz to, ka ar tuneļstrāvu modeli var aprakstīt pat tik mazas deformācijas kā  $\Delta l/l_o < 0,1$  un  $A_o = 47,17$ .

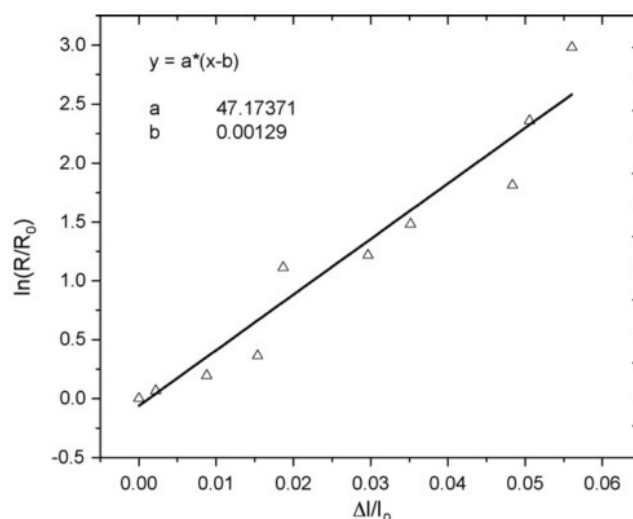
G. Lee ar kolēģiem savā 2016. gada rakstā [129] apskata GOS tvaiku sensorus un apraksta sensorefektu un jutību:

$$(jutība) = \frac{R - R_o}{R_o} \cdot 100 \quad (1.10)$$

kur  $R_o$  ir parauga sākuma pretestība pirms pētāmās gāzes pievadīšanas,

$R$  ir parauga pretestība, kad ir pievadīta pētāmā gāze.

(1.10) formula izsaka pētāmā parauga jutību procentos. Šajā rakstā, līdzīgi kā daudzos citos, ar vārdu sensorefekts saprot jutības (relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu procentos) atkarību no laika. Šai sakarībai ir trīs stadijas: kad paraugs atrodas neitrālā vidē, kad tiek pakļauts GOS tvaiku ietekmei (fiksētu laika periodu) un pēdējā, kad paraugs atkal atrodas neitrālā vidē, lai tas relaksētos.



1.27. att. Eksperimentālā ( $\Delta$  - poliizoprēna un 10 masas daļas CB kompozīts toluola tvaikos) un no (1.8) vienādojuma aprēķinātā (taisna līnija) elektriskā pretestība kā funkcija no parauga pagarinājuma, tam uzbriestot [2].

Posmu kad paraugs atrodas GOS tvaiku ietekmē, *G. Lee* ar kolēģiem piedāvā aprakstīt šādi:

$$(jutība) = A_f \left( 1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_f}} \right) + A_s \left( 1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_s}} \right) \quad (1.11)$$

kur  $A$  ir reakciju raksturojošā parametra amplitūda,

$t_0$  - laika moments, kad paraugs ievietots, noteiktas koncentrācijas tvaikos,

$\tau$  - reakcijas laika konstante.

Stadiju, kad tiek pievadīti GOS tvaiki, var sadalīt divās daļās: ātras (formulā (1.11) ar indeksu  $f$ ) un lēnas reakcijas (ar indeksu  $s$ ) reģionos. Ātrās un lēnās reakcijas reģioni var būt skaidrojami ar GOS tvaiku molekulu adsorbēšanos uz virsmas un difundēšanu iekšā pētāmajā paraugā. Proti, kad tvaiku molekulas adsorbējas uz virsmas un difundē virsējos parauga slāņos, tas uzskatāms par ātrās reakcijas reģionu, bet, kad notiek tvaiku molekulu difundēšana dziļākajos parauga slāņos, tad tas uzskatāms par lēnās reakcijas reģionu. Pie līdzīga secinājuma *G. Šakale* nonāca savā promocijas darbā [123] un 2010. gada rakstā [130], pētot sensorefekta relaksācijas sakarības. Viņa piedāvāja iegūtos elektriskās pretestības relaksācijas datus aprakstīt ar vienādojumu:

$$\frac{\Delta R}{R_{o(t)}} = \frac{\Delta R}{R_{o(\infty)}} + A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.12)$$

kur  $\frac{\Delta R}{R_{o(t)}}$  ir relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā  $t$ ,

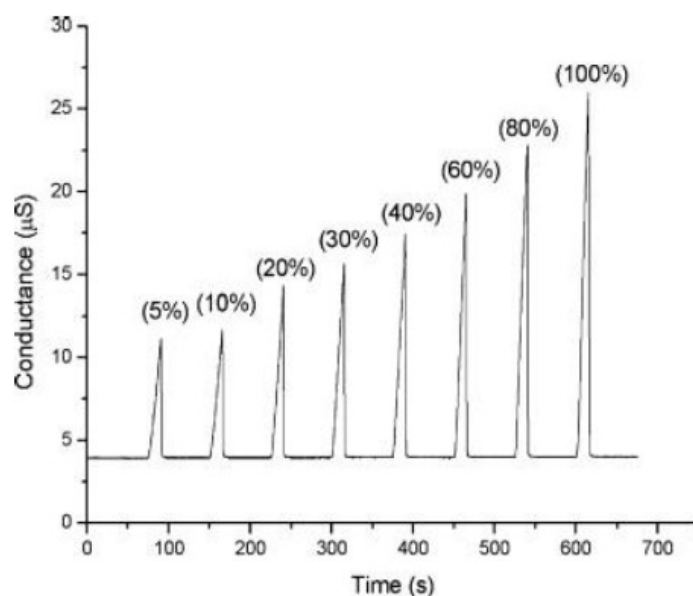
$\frac{\Delta R}{R_{o(\infty)}}$  ir relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā  $t$ , kad  $t$  tiecas uz  $\infty$ ,

$\tau$  ir relaksācijas laika konstante.

Jāatzīmē, ka abi minētie autori neprecīzi definē sensorefekta jutību, jo formulās nav tvaiku masas vai koncentrācijas, kas izraisa relatīvās pretestības izmaiņu. Vienādojumā var būt arī divas eksponentes, atkarībā no tā, vai sensorefekta uzņemšanas laikā pētāmajā paraugā tvaiku molekulas difundē iekšā virsējos slāņos vai arī dziļākajos. Ja tvaiku molekulas nonāķa arī dziļākajos parauga slāņos, tad arī relaksācijas process būs divu eksponenšu process tāpat kā tvaiku difundēšanas process. Šo skaidrojumu ir iespējams papildināt, izmantojot masas izmaiņas.

#### 1.4. Degvielas tvaiki un to detektēšana

Jau iepriekš tika minēts, ka degvielas ir kaitīgas cilvēka veselībai un var radīt paliekošus veselības traucējumus vai pat apdraudēt cilvēka dzīvību. Tomēr, neskatoties uz to, degvielu detektēšana un kvalitātes kontrole ir apgrūtināta to sarežģītā un mainīgā sastāva dēļ. Lai mazinātu degvielu negatīvo ietekmi uz cilvēka veselību, pārsvarā tiek veikti pētījumi par izplūdes gāzu detektēšanu [131], kā arī tiek strādāts pie degvielas kvalitātes kontroles, piemēram, etanola satura detektēšanas degvielā [132]. 1.28. attēlā redzams sensorefekts dažādiem etanola saturiem benzīnā, kur redzams, ka, palielinoties etanola saturam benzīnā, palielinās arī sensorefekts vai šajā gadījumā, vadītspējas izmaiņa [77].



1.28. att. Sensorefekts dažādām benzīna-etanola koncentrācijām [132]

Gan benzīns, gan dīzeļdegviela ir naftas pārtvaices produkti. Nafta sastāv no alifātiskajiem ogļūdeņražiem, vai ogļūdeņražiem, kas sastāv tikai no oglekļa un ūdeņraža, kur oglekļa atomi savienoti kopā dažāda garuma ķēdēs [133]. To iegūst naftas pārtvaicē (destilācijā), kur to sadala frakcijās. Jēlnaftu karsējot līdz 400°C destilācijas kolonnā, no tās izdala katru frakciju atsevišķi pa vairākām atverēm. Šādi ir iespējams no naftas iegūt un atdalīta dažādas naftas frakcijas, piemēram, benzīna, dīzeļdegviela, parafīna u.c. [134]. Šajā darbā sīkāk apskatīsim naftas

pārtvaices produktus, ko pārsvarā izmanto kā degvielu. Īpašu uzsvaru liekot uz dīzeļdegvielu un tās ieguvi.

Dīzeļdegviela ir otrs populārākais degvielas veids uzreiz aiz benzīna, to plaši lieto smagajā tehnikā un lidaparātos.

Pēc ASV (Amerikas Savienotās Valstis) standarta [135] dīzeļdegvielu iedala trīs grupās:

- Nr. 1 dīzeļdegviela - Šos apzīmējumus neizmanto Eiropas terminoloģijā. Kur degvielas, kas līdzīgi ASV dīzeļdegvielai Nr.1 ir pieejamas Eiropā (Skandināvija), tās ir parasti sauc par petroleju vai Arktikas dīzeli.
- Nr.2 dīzeļdegviela - termins nav izmantots Eiropā. Lielbritānijā, destilācijas degviela bieži tiek klasificēta kā A1 klases (dīzeļdegviela) un A2 (ārpus šosejas dīzeļdegviela).
- Nr.4 dīzeļdegviela - Jūras dīzeļdegviela;

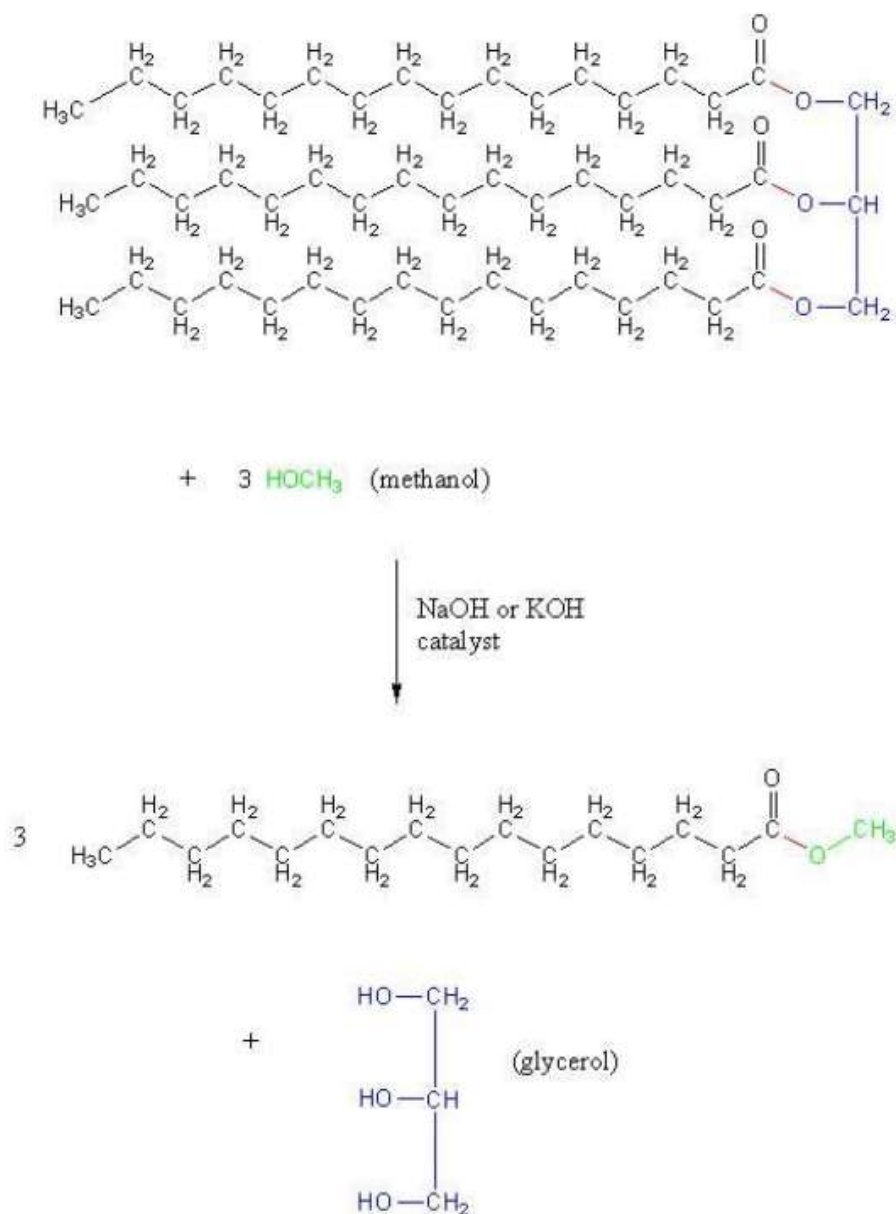
Tāpat kā benzīnu, arī dīzeļdegvielu pēc naftas frakcionētās destilācijas ir nepieciešams uzlabot pārveides procesā, kas var dot vērtīgus produktus, ko var arī pārdot, viens no tādiem ir benzīns. Tāpat ir iespējams pievienot dažādas piedevas, kas var uzlabot dīzeļdegvielas cetānskaitli, kas ietekmē cik viegli iestartējas, balto dūmu izdalīšanās ilgumu pēc iestartēšanas, vadāmību pirms iesilšanas un dīzeļa klauvējiena intensitāti brīvgaitā. Parasti cetānskaitļa palielināšanai izmanto organiskos nitrātus, ar kuru palīdzību var palielināt cetānskaitļa vērtību no 2 līdz 7 numuriem, atkarībā no devas un lietošanas veida [77].

Kā daudz nekaitīgāka un labai draudzīgāka degvielas alternatīva tiek minēta biodīzeļdegviela. Kas pēc uzbūves ir taukskābju metilesteris, kuru molekulu garums ir 12 līdz 20 oglekļa atomi. Biodīzeļdegvielas priekšrocība ir, ka tā nesatur sēru, toties tā satur skābekli. Tā ir iegūta transesterifikācijas rezultātā (1.29.att.) no atjaunojamiem resursiem, tādiem, kā sālszāle, aļģes, dzīvnieku tauki, augu tauki, kā arī lietoti augu tauki. Šajā procesā nedrīkst aizmirst par ūdens izvadīšanu pirms reakcijas ar metanolu, pretējā gadījumā radīsies ziepes [136].

Degvielas atbilstību standartiem Latvijā nosaka ministru kabineta noteikumi Nr.332 „Noteikumi par benzīna un dīzeļdegvielas atbilstības novērtēšanu”, kas izdoti saskaņā ar likuma "Par atbilstības novērtēšanu" 7. pantu.

Benzīnam iespējams definēt gan pētniecisko oktānskaitli (POS), gan motora oktānskaitli (MOS). POS nosaka atbilstoši standartā LVS EN ISO 5164:2011 "Naftas produkti. Motordegvielu detonācijas rādītāju noteikšana. Pētnieciskā metode (ISO 5164:2005)" noteiktajai metodei, bet MOS nosaka atbilstoši standartā LVS EN ISO 5163:2011 "Naftas produkti. Motora un aviācijas degvielu detonācijas rādītāju noteikšana. Motora metode (ISO 5163:2005)" noteiktajai metodei [77].





1.29. att. Taukskābju metilestera transesterifikācijas reakcija [59].

Latvijā atļauts realizēt dīzeļdegvielu (tai skaitā mērenā klimata apstākļos izmantojamu A, B, C, D, E, F kategorijas dīzeļdegvielu atbilstoši standartam LVS EN 590:2014 "Automobiļu degvielas. Dīzeļdegviela. Prasības un testēšanas metodes") tikai ar biodīzeļdegvielas (kas iegūta no rapšu sēklu eļļas) saturu 4,5–5 tilpumprocenti no kopējā galaprodukta daudzuma. Šīs prasības neattiecas uz: dīzeļdegvielu, kuru izmanto jūras transporta flotes kuģu dzinējos un, kuru izmanto aviācijas transporta dzinējos, kā arī arktiskos un bargos ziemas apstākļos izmantojamu 0., 1., 2., 3. un 4. klases dīzeļdegvielu atbilstoši standartam LVS EN 590:2014 "Automobiļu degvielas. Dīzeļdegviela. Prasības un testēšanas metodes" [137].

Benzīna un dīzeļdegvielas atbilstību apliecina ar akreditētas atbilstības novērtēšanas institūcijas atbilstības sertifikātu, ko attiecīgā institūcija izsniegusi, pamatojoties uz testēšanas laboratoriju testēšanas pārskatiem.

Piegādājot Eiropas Savienības dalībvalstīs ražoto degvielu tās realizācijai Latvijā, degvielas atbilstību šo noteikumu prasībām apliecina ar akreditētas atbilstības novērtēšanas institūcijas atbilstības sertifikātu, ko attiecīgā institūcija izsniegusi, pamatojoties uz testēšanas laboratoriju testēšanas pārskatiem, vai ar atbilstības apliecinājumu, kam pievienots akreditētas testēšanas laboratorijas degvielas testēšanas pārskats par attiecīgo benzīna un dīzeļdegvielas partiju [77].

Šī darba 1.1.2. nodaļā tika aplūkoti komerciāli pieejamie un pētniecības stadijās esoši GOS sensori un sensoros izmantojamie materiāli. Kā jau iepriekš minēts, pat vislabākajiem GOS sensoriem ir savi trūkumi. Tas pats attiecināms uz sensoriem un iekārtām, ko izmanto degvielas detektēšanai. Visprecīzāko ieskatu degvielas sastāvā vēl, jo projām spēj sniegt pamatā gāzu hromatogrāfija, tomēr pēc tās nevar identificēt degvielu, piemēram, benzīnu pēc tā oktānskaitļa. Kas attiecas uz pārnēsājamām iekārtām, tad šeit pārsvarā tiek izmantoti plūsmas sensori vai arī vairāku sensoru apvienojums vienā iekārtā. Šāda tipa iekārtas, pārsvarā konstatē degvielas noplūdes faktu, dažos gadījumos arī degvielas koncentrāciju gaisā. Viens no šādiem piemēriem ir GasAlertMicro 5 PID vairāku gāzu sensors (1.30.att. a).



1.30. att. Degvielas gāzu detektēšanas iekārtas: a) GasAlertMicro 5 PID; b) PGas-21-FL; [138]–[140].

Ar GasAlertMicro 5 PID bez benzīna un dīzeļdegvielas ir iespējams vēl detektēt tādas gāzes kā  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $PH_3$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $HCN$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ,  $O_3$  un citas. Iekārtas sensorā daļa sastāv no četriem sensoriem: elektroķīmiskā (skābeklis un toksiskās gāzes); katalītiskais; fotojonizācijas detektors (PID) ar 10.6 eV lampu gaistošo organisko šķīdinātāju detektēšanai. Tas spējīgs detektēt dažādus organiskos šķīdinātājus līdz pat 1000ppm, tā korpuss ir ūdens necaurlaidīgs un korozijizturīgs. Šim detektoram ir iespēja mainīt iekārtas sensorās daļas visus četrus sensorus [138].

1.30. attēlā (b) parādītais sensors ir ļoti līdzīgs GasAlertMicro 5 PID, tomēr tam ir ierobežotākas tehniskās iespējas. Pamatpielietojums šim detektoram ir brīdināt par notiekošu kāda gaistoša organiskā šķīdinātāja noplūdi [139] Ar šo ierīci iespējams detektēt uzliesmojošas gāzes, skābekli, kā arī citas toksiskas un kaitīgas gāzes. Atkarībā no izvēlētā modeļa, variē gāzu detektēšanas diapozonu (maksimāli līdz 1000ppm) [77].

## 1.5. Literatūras apskata kopsavilkums

Literatūras apskatā galvenokārt analizētas GOS tvaiku detektēšanas iespējas un aplūkoti zināmo sensoru darbības mehānismi. Literatūras apskata sākumā novērtēta GOS un to tvaiku bīstamība, pieminot arī pašreizējos gaisa kvalitātes novērojumu pasākumus un noteiktos limitus. Pat tāda ikdienišķa viela kā benzīns vai dīzeļdegviela var izrādīties veselībai kaitīga un var apdraudēt pat dzīvību. Tālāk tiek iztirzāti GOS tvaiku sensori, gan eksperimentālie, gan komerciāli pieejamie, lielāko uzvaru liekot uz elektrovadošiem polimēru kompozītiem, kurus var izmantot par kvantu pretestības ķīmiskiem (KPĶ) sensoriem degvielas un citu GOS tvaiku detektēšanai. KPĶ sensoriem, nonākot GOS tvaikos, to pretestība izmainās balstoties uz lādiņnesēju tuneļefektu, kas ir kvantu fizikas parādība [61]–[66]. Polimēru kompozītos par matricām un pildvielām var tikt izmantoti dažādi materiāli, piemēram, matricas materiāliem var izmantot dažādus polimērus: PEO, EVA, PKL, EC, PVAc, un arī tādi, sarežģītus kopolimērus, kā *poly(vinyl butyral)-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate* [72], [73]. Tāpat ir iespējams izmantot arī elektrovadošus polimērus, piemēram, PVP [74], [75]. Populāras pildvielas ir dažādu alotropisko veidu oglekļa daļiņas. Literatūras apskatā aprakstīti dažādi kompozītu izgatavošanas veidi un paņēmieni un to ietekme. Dots arī kvantu pretestības ķīmiskā sensorefekta teorētiskais izklāsts un, balstoties uz perkolācijas teoriju un tuneļstrāvām, izstrādātā sensorefekta teorija. Šajā skaidrojumā nozīmīgu ieguldījumu ir devis *I. Balberg* [5], [124], kurš konstatēja, ka starp divām blakus esošām daļiņām (arī agregātiem un aglomerātiem) pastāv pietiekami plāns (mazāks par 1,2 nm) polimēra slānis, kurā var eksistēt tuneļstrāvas. Tāpat arī Māra Knites vadībā [1], [2] veiktajos eksperimentos pētīti kompozīti, kur iegūtie rezultāti norāda uz to, ka ar tuneļstrāvu modeli var aprakstīt mazas kompozīta deformācijas  $\Delta I/I_0 < 0,1$ , bet lielāku deformāciju gadījumā notiek elektrovadošo kanālu skaita samazināšanās tuneļstrāvu izslēgšanās dēļ. Pamatojoties uz šo teoriju, Knite and Co [2] izpēta un teorētiski apraksta ķīmisko sensorefektu, ko izraisa GOS tvaiku molekulu difundēšana pētāmajā paraugā. Relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas dabu atkarībā no laika izskaidro *G. Lee* ar kolēģiem savā rakstā par grafēna ķīmiskajiem sensoriem [129]. Šeit tiek pausts viedoklis, ka GOS tvaiku molekulu difundēšanu pētāmajā paraugā var aprakstīt ar divu eksponenšu vienādojumu. Tas sasauca ar *G. Šakales* promocijas darbā [123] minēto par relaksācijas laika aprakstīšanu ar divu eksponenšu summu, tādējādi abiem autoriem norādot uz to, ka tvaiku molekulas desorbējas gan no virsējiem slāņiem (kas notiek daudzas reizes straujāk), gan no dziļākiem slāņiem (kas norit ilgākā laika periodā).

Pēdējā nodaļa literatūras apskatā veltīta degvielas raksturošanai un degvielas detektoru aplūkošanai. Kā jau iepriekš minēts, komerciālie GOS tvaiku sensori nav spējīgi detektēt GOS tvaikus ātri, precīzi, lēti un mobili. Tas pats ir attiecināms uz degvielas tvaikiem.

No literatūras apskata var secināt, ka ir jāizveido polimēra un elektrovadošas pildvielas kompozīti, ņemot vērā pildvielas ietekmi uz sensorefekta jutību un selektivitāti. Viens no darba uzdevumiem ir izpētīt kompozīta kārtiņas uzklāšanas metodes un substrāta izvēles ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu. Tiks pārbaudītas arī *G. Lee* piedāvātā sensorefekta jutīguma modeļa pielietošanas iespējas promocijas darbā izgatavotajiem sensoru paraugiem. Eksperimentālajā

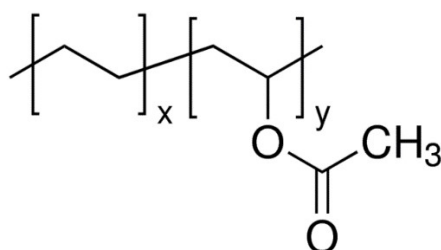
daļā aprakstīta ārējā elektriskajā laukā sakārtotu oglekļa alotropu nanodaļiņu pildvielas kompozītu ieguve un izpēte, degvielas tvaiku sensorefekta izpēte un GOS tvaiku selektivitātes izpēte.

## 2. METODISKĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotie materiāli

Kvantu pretestības ķīmiskais sensors ir kompozītmateriāls, kur par matricas materiālu izmantots polimērs un pildviela ir elektrovadošas nanodaļiņas, kas veido matricā caurejošus elektrovadošus kanālus. Kompozīta sensorefekts izpaužas šādi, kompozītam nonākot ķīmiskajos tvaikos [61], ķīmisko tvaiku molekulu difūzijas dēļ uzbriest kompozīta polimēra matrica, nanodaļiņas savstarpēji attālinās, elektronu kvantu tuneļefekts (tuneļstrāvas) starp elektrovadošo kanālu nanodaļiņām samazinās, un elektriskā pretestība pieaug.

Šajā darbā par matricas materiālu tiek izmantots etilēna-vinilacetāta kopolimērs (EVA; Sigma Aldrich; 2.1. attēls), kuram etilēna daļa ir nepolāra un vinilacetāta – polāra. Šī iemesla dēļ uz EVA bāzēti kvantu ķīmiskās pretestības sensori ir spējīgi detektēt kā polārus tā nepolārus GOS.



2.1. att. Etilēna vinilacetāta kopolimēra struktūrformula

Izmantojot EVA kopolimēru, izveidoti trīs dažādi sastāvi (2.1. tabula), kuros par elektrovadošām pildvielām izmantotas oglekļa nanodaļiņas un īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes (2.3. attēls).

2.1. tabula

Izgatavoto kompozītu apzīmējumi un sastāvi

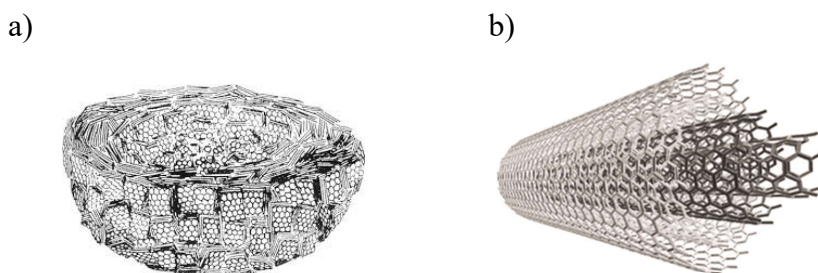
| Apzīmējums | Matrica                         | Pildviela                                                                   | Izgatavošanā izmantotais šķīdinātājs |
|------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| EVA-CB     | Etilēna-vinilacetāta kopolimērs | Oglekļa kvēpu nanodaļiņas                                                   | Hloroforms                           |
| EVA-CNT    | Etilēna-vinilacetāta kopolimērs | Īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes                                    | Hloroforms                           |
| EVA-CNT-CB | Etilēna-vinilacetāta kopolimērs | Gan oglekļa kvēpu nanodaļiņas, gan īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes | Hloroforms                           |

Pirmā kompozītmateriāla izveidē par elektrovadošu pildvielu izmanto oglekļa (CB) nanodaļiņas PRINTEX XE-2 ar vidējo daļiņas izmēru 30nm. Daļiņu īpatnējā virsma: 950m<sup>2</sup>/g un DBP (dibutylftalāta) absorbcija: 380ml/100g. PRINTEX XE-2 ir augstas vadāmības ogleklis, tas daudzviet izmantots elektrovadošu elastomēru iegūšanai. Šim oglekļa veidam nav veikta

nekāda virsmas apstrāde [141]. Oglekļa nanodaļiņu sfēriskā daba un agregātu struktūra parādīta 2.2. attēlā (a).

Otrā veida kompozītmateriāla izveidē kā elektrovadošu pildvielu izmanto īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes (CNT), kas tika iegādātas no CheapTubes; nanocaurulišu ārējais diametrs ir 50-80 nm, bet iekšējais diametrs ir 5-15 nm, garums 0.5-2  $\mu\text{m}$ . CNT īpatnējā virsma ir 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , elektriskā vadāmība ir 100 S/cm (2.2. attēls (b)).

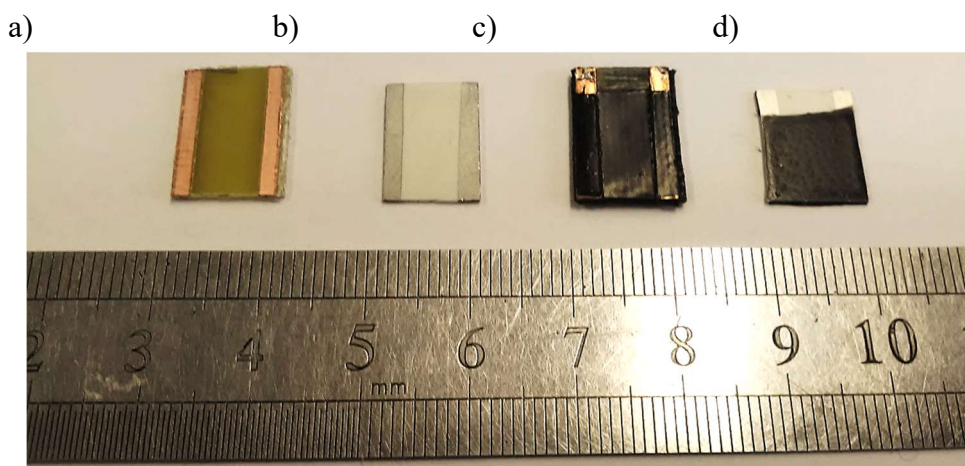
Trešā kompozītmateriāla izveidē izmantotas abas iepriekš minētās pildvielas (gan CB, gan CNT), kas disperģētas etilēna-vinilacetāta kopolimēra matricā, tādējādi veidojot nanostrukturētu hibrīdkompozītu.



2.2.att. Shematisks oglekļa nanodaļiņu (a) un daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu (b) attēlojums [142],[143].

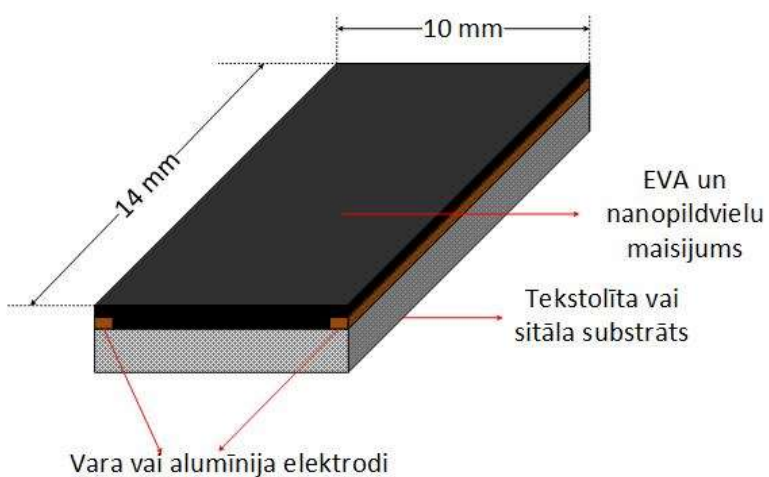
## 2.2. Kompozīta izgatavošanas tehnika

Visi trīs kompozītu sastāvi izgatavoti, izmantojot iegūšanu šķīdumā, proti, polimēra matricu šķīdina kādā šķīdinātājā, šajā gadījumā hlороformā, un tajā pašā šķīdinātājā disperģē oglekļa nanopildvielu. Kā jau iepriekš minēts, visu trīs sastāvu pamatā ir viena un tā pati matrica EVA (4 g), kas sākotnēji izšķīdināts hlороformā (20 ml), izmantojot magnētisko maisītāju (2 h; IKA C-MAG HS7). Pēc divām stundām sagatavo nanopildvielas (CB un CNT) un šķīdinātāja maisījumu atkarībā no vēlamā sastāva. Nanopildvielām pievieno 20 ml hlороforma, un maisījumu disperģē ar ultraskaņas homogenizatoru (Hielscher UP200S) 2,5 minūtes ar jaudu 1W/1ml. Iegūto nanopildvielu suspensiju pievieno iepriekš sagatavotajam polimēra un pildvielas maisījumam hlороformā (lai samazinātu nanopildvielu zudumus, trauks, kurā nanopildvielas disperģētas, papildus tiek izskalots ar 10 ml hlороforma, ko pievieno kopējam maisījumam) un maisa ar magnētisko maisītāju divas stundas. Pēc tam maisījums ir gatavs uzklāšanai uz substrāta. Šajā darbā izmanto divu veidu substrātus: tekstolītu ar vara elektrodziem un sitālu ar uzputinātiem alumīnija elektrodziem (2.3. attēls a un b), kā arī divas uzklāšanas metodes: maisījuma uzklāšana uz substrāta ar iemērkšanas metodi un uzklāšana, paraugam atrodoties ātri rotējoša diska centrā (*spin coating*), turpmāk tekstā – rotēšanas metode vai uzklāšana rotējot.



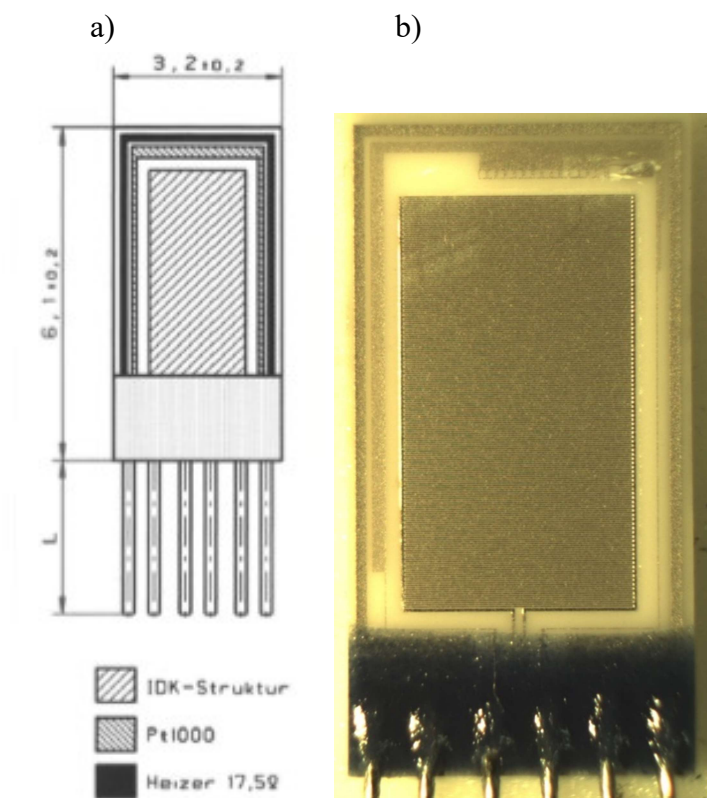
2.3. att. Tekstolīta (a) un sitāla (b) substrāti un EVA kompozītmateriāls uz tekstolīta (c) un sitāla (d) substrātiem.

2.4. attēlā redzams EVA kompozītmateriāla shematiskais attēlojums un tā izmēri, izmantojot sitāla vai tekstolīta substrātus. Sākotnējai temperatūras ietekmes noskaidrošanai tika izmantotas speciālas, rūpnieciski izgatavotas sensoru platformas (Heraeus Sensor Technology). Uz sensoru platformas izvietots temperatūras sensors, sildītājs un ķemmjveida elektrodi. Sensora platformas izmēri ir 6,1 mm x 3,2 mm (2.5. attēls).



2.4. att. EVA kompozītmateriāla shematiskā uzbūve.





2.5. att. Sensoru platformas shematiskā uzbūve (a) [144] un sensoru platforma (b)

Paraugi, kur kā substrāts ir izmantota sensoru platforma, iegūti ar iemērķšanas metodi, nosedzot visu ķemmjveida elektrodu virsmu. Sensoru platformas virsmas attēls iegūts ar optisko mikroskopu.

Paraugi ar orientētu nanodaļiņu sakārtojumu iegūti, izmantojot maiņspriegumu vai līdzspriegumu, ko pievada kompozītam pirms hloroforma iztvaikošanas. Pievadot maiņspriegumu vai līdzspriegumu, hloroforms iztvaiko, un nanodaļiņas kompozītā saglabā sakārtotu stāvokli.

### 2.3. Izmantotās iekārtas un instrumenti

Kā jau iepriekš minēts, paraugu izgatavošanā izmantots magnētiskais maisītājs IKA C-MAG HS7, ultraskaņas homogenizators Hielscher UP200S un ierīce parauga uzklāšanai ar rotācijas palīdzību (rotācijas ātrums līdz 4500 rpm). Sensoru platformas attēla iegūšanai izmantots optiskais mikroskops. Kompozīta raksturošana veikta ar Schottky lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu Mira (*field emission scanning electron microscope*) (Teskāna, Čehija), kas aprīkots ar sekundāro elektronu detektoru. Paraugi pie paraugu turētāja piestiprināti ar vadošu oglekļa līmlenti, mikrofotogrāfijas uzņemtas pie 7 kV.

Sensorefekta mērījumi veikti ar Kin-Tex FlexStream automatizēto gāzu ģenerēšanas iekārtu, izmantojot dažāda pildījuma permiācijas caurules, sintētisko gaisu kā nesējgāzi, speciāli pielāgotu paraugu turētāju un Agilent 34972A elektriskās pretestības mērīšanai.

Lai noskaidrotu dīzeļdegvielas sastāvā esošo konkrēto vielu tvaiku ietekmi uz izgatavoto kompozītu paraugu sensorefektu, veikta arī gāzu hromatogrāfija. Šī Agilent GC/MS sistēma



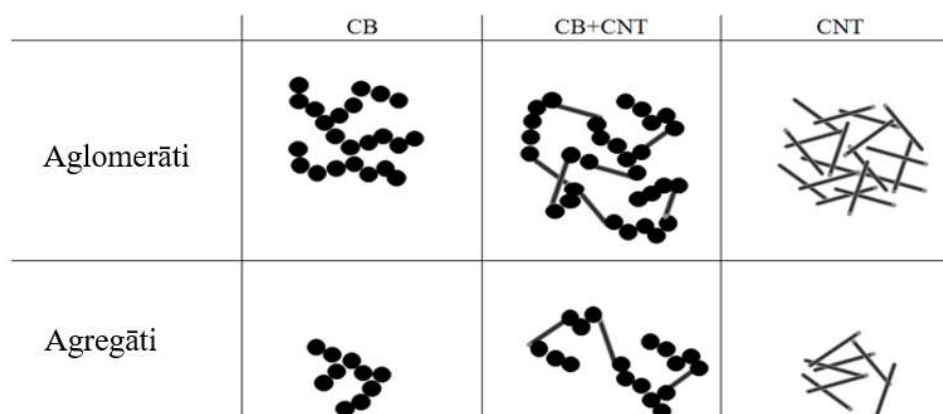
sevī ietver: *Agilent Technologies 6890N Network GC System and Agilent Technologies 5975B inert XL EI/CI MSD*. Par nesējgāzi lieto He, sākuma temperatūra 40°C un beigu temperatūra 290°C, sildīšanas ātrums 10 °C/min.

Nanodaļiņu orientēšanai ar līdzspriegumu izmantots Keithley 6487 pikoampērmetrs, bet orientēšanai ar maiņspriegumu – Meterman FG3C funkciju ģenerators kopā ar augstsprieguma pastiprinātāju Trek 609E-6.

### 3. ESPERIMENTĀLĀ DAĻA

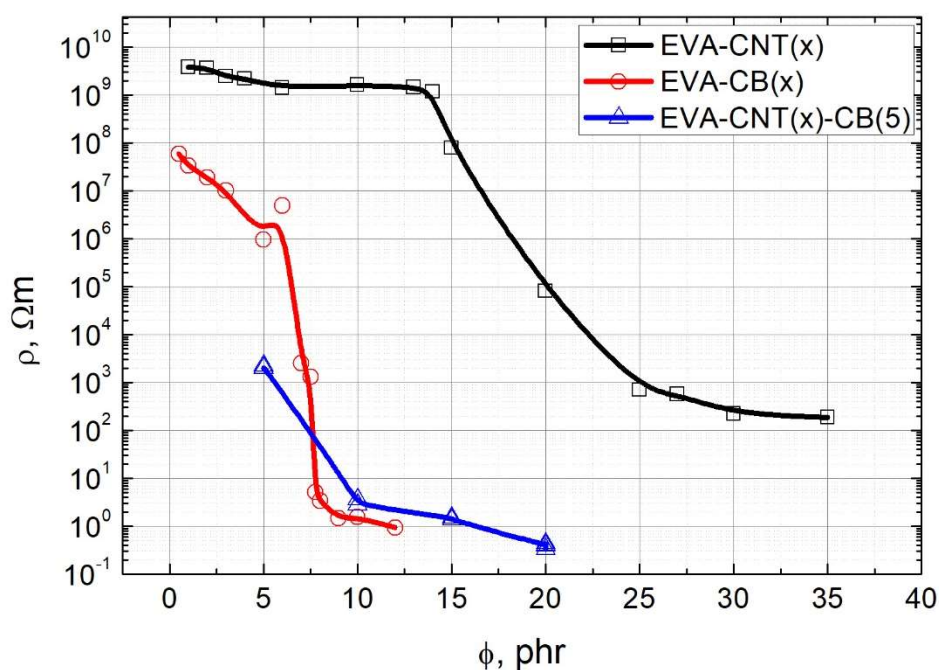
#### 3.1. Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta raksturojums

Darbā tika izveidoti trīs dažādi sastāvu kompozīti (skatīt tabulu 2.1.), kas tālāk tika pētīti izmantošanai kā GOS tvaiku sensoros. Kompozīti tika veidoti mainot pildvielas, proti, pirmajā sastāvā kā pildviela tika izmantotas tikai CB, otrajā tika izmantotas tikai CNT un trešajā kompozītā izmantoja gan CB, gan CNT, veidojot hibrīdkompozītu. Visu trīs kompozītu izstrādē svarīgi ir ņemt vērā, ka oglekļa kvēpu nanodaļiņas tāpat kā oglekļa nanocaurulītes tiecas aglomerēties kā rezultātā veidojas agregāti un aglomerāti. Izejot no literatūras datiem pie optimālas dispersijas oglekļa nanocaurulītēm (hibrīdkompozīta gadījumā) jākalpo kā savienotājam starp oglekļa kvēpu agregātiem (3.1.attēls).



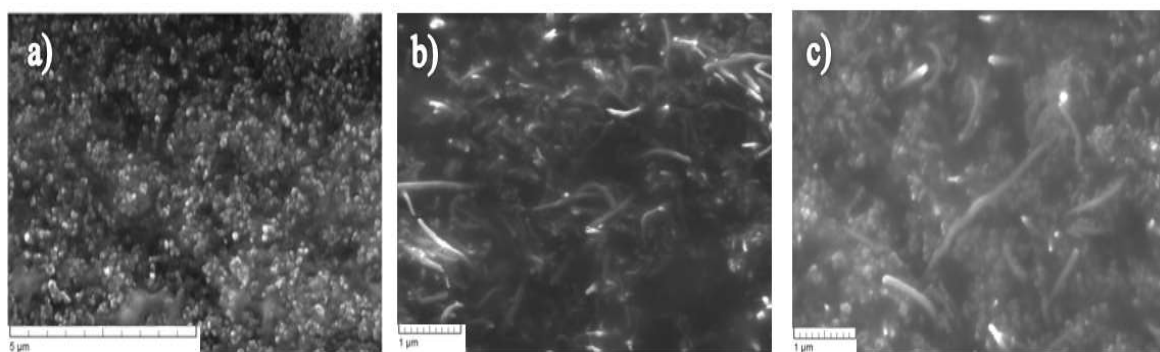
3.1. att. Oglekļa alotropiju (CB un CNT) agregātu un aglomerātu izkārtojumi EVA matricā.

3.2. attēlā redzami izgatavoto kompozītu sastāvu perkolācijas sliekšņi, kur jau maģistra darba [77] izstrādes laikā noskaidrotas EVA-CB un EVA-CNT kompozītu kritiskās koncentrācijas: EVA-CB tas ir 3 masas daļas un EVA-CNT ir 13 masas daļas. Eksperimentālie dati apstrādāti saskaņā ar statistiskās perkolācijas teoriju (formula (1.1)). Tālākā izpētē izmantoti paraugi ar tuvāko nomērāmo satāvu, proti, paraugu sākuma pretestība ir zemāka par 100 MΩ un to sensorās spējas ir iespējams nomērīt ar salīdzinoši vienkāršām iekārtām. Perkolācijas kritiskajai koncentrācijai tuvākais nomērāmais sastāvs EVA-CB gadījumā ir kompozīts ar 7,75 masas daļām un EVA-CNT tas ir kompozīts ar 30 masas daļām.



3.2. att. EVA-CB, EVA-CNT un EVA-CB-CNT perkolācijas sliekšņi.

3.3. attēlā ir redzami visu trīs izveidoto sastāvu pildvielu izkārtojums matricā. Attēli uzņemti Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtā ar Schottky lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu Mira (*field emission scanning electron microscope*; Teskāna, Čehija), kas aprīkots ar sekundāro elektronu detektoru. Paraugi pie paraugu turētāja piestiprināti ar vadošu oglekļa līmlenti, mikrofotogrāfijas uzņemtas pie 7 kV.



3.3. att. Elektrovadošo pildvielu izkārtojums nanostrukturētajos kompozītos: a) EVA-CB (8 masas daļas); b) EVA-CNT (35 masas daļas); EVA-CNT-CB (CNT 10 masas daļas un CB 5 masas daļas).

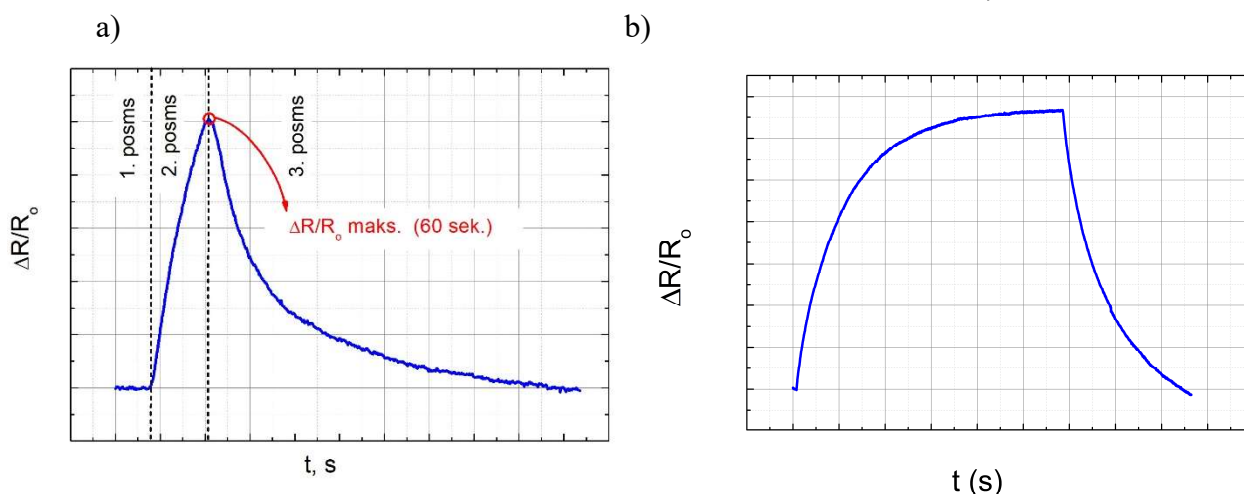
3.3. attēlā redzamās bildes uzņemtas paraugiem, kas, spriežot pēc perkolācijas sliekšņa, ir vairāk vadītāji kā izolatori. Iegūtajos attēlos var novērot nanodaļiņu agregātu un aglomerātu izvietojumu EVA matricā. Izejot no attēlāredzamā ir grūti spriest par nanodaļiņu izvietojumu matricā. Tomēr apvienojot informāciju par perkolācijas sliekšņiem un 3.3. attēlā redzamo, var secināt, ka EVA-CNT izveidē nepieciešams salīdzinoši liels daudzums pildvielas, lai iegūtu

perkolācijas sliekšni. Tāpat no 3.3. b attēla ir iespējams secināt, ka CNT nanodaļiņas veidojot agregātus un aglomerātus izveido blīvus CNT “mezglus”.

### 3.2. Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta sensorefekts

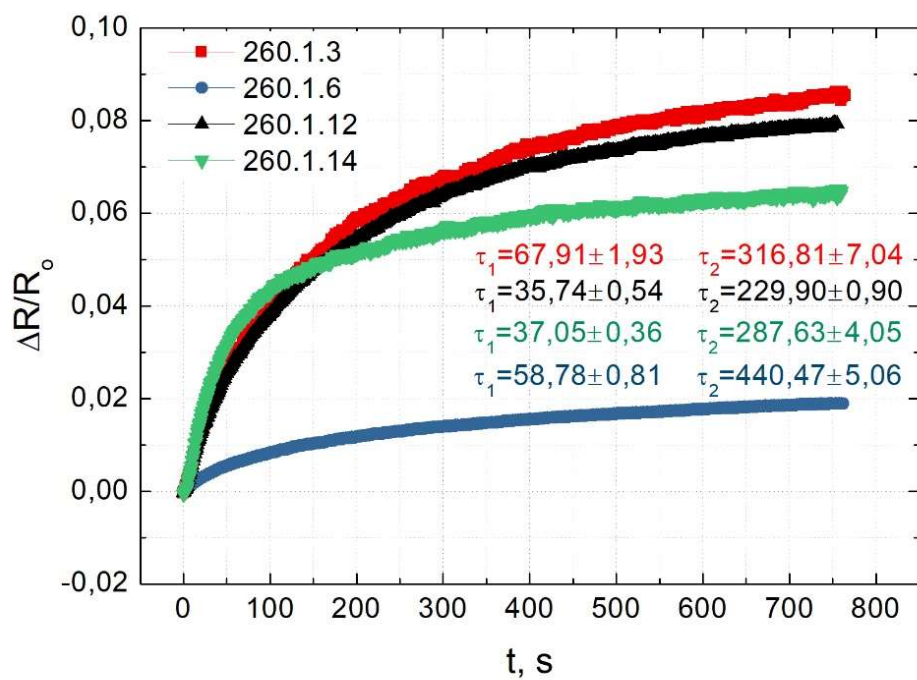
#### 3.2.1. Sensorefekts polimēru kompozītos

Kā jau iepriekš minēts, šajā darbā ar vārdu sensorefekts saprot relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu atkarībā no atrašanās laika kādas vielas tvaikos. Kā redzams 3.4. attēlā, sensorefektam ir trīs posmi: pirmais, kur tiek uzņemta relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa neitrālā vidē ( $R_0$ ), kas parasti ilgst 30 sekundes; otrajā posmā notiek relatīvās elektriskās pretestības palielināšanās GOS tvaiku ietekmē, šī posma laiks var mainīties atkarībā no pētītās vielas un koncentrācijas; trešajā posmā notiek relatīvās elektriskās pretestības relaksācija jeb atgriešanās uz sākuma pretestību  $R_0$ , šī posma ilgums ir atkarīgs arī no pētāmās vielas un tās koncentrācijas. Sīkāks izklāsts par sensorefektu ir lasāms darba 1.3. nodaļā.

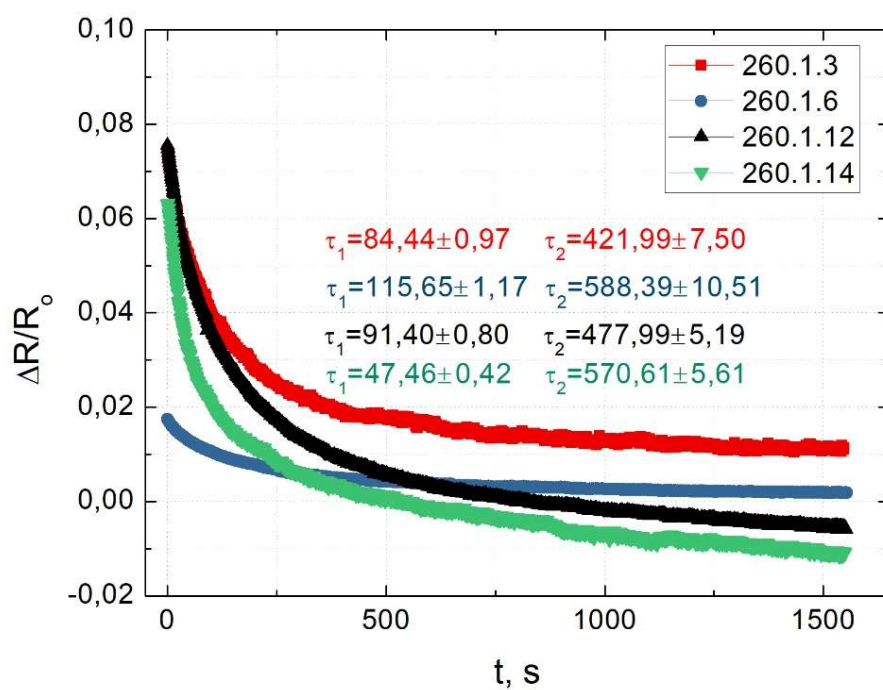


3.4. att. Sensorefekta visu trīs stadiju shematisks attēlojums. a) sensors izturēts tvaikos 60 sekundes un b) sensors izturēts tvaikos līdz piesātinājumam [145].

Kā jau tas aprakstīts šī darba 1.3. nodaļā, sensorefekta 2. posmu (redzams 3.4. a attēlā) ir iespējams aprakstīt ar (1.10) formulu un trešo posmu ar (1.11) formulu. Piemērojot šīs formulas eksperimentālajiem datiem (3.5 un 3.6 attēli), var apstiprināt, ka EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefektu apraksta  $\tau_1$  un  $\tau_2$ . Tas apstiprina iepriekš minēto par tvaiku molekulu difūziju kompozīta virsējos un dziļākos slāņos.



3.5. att. Sensorefekta 2. posms aprakstīts ar formulu (1.11).

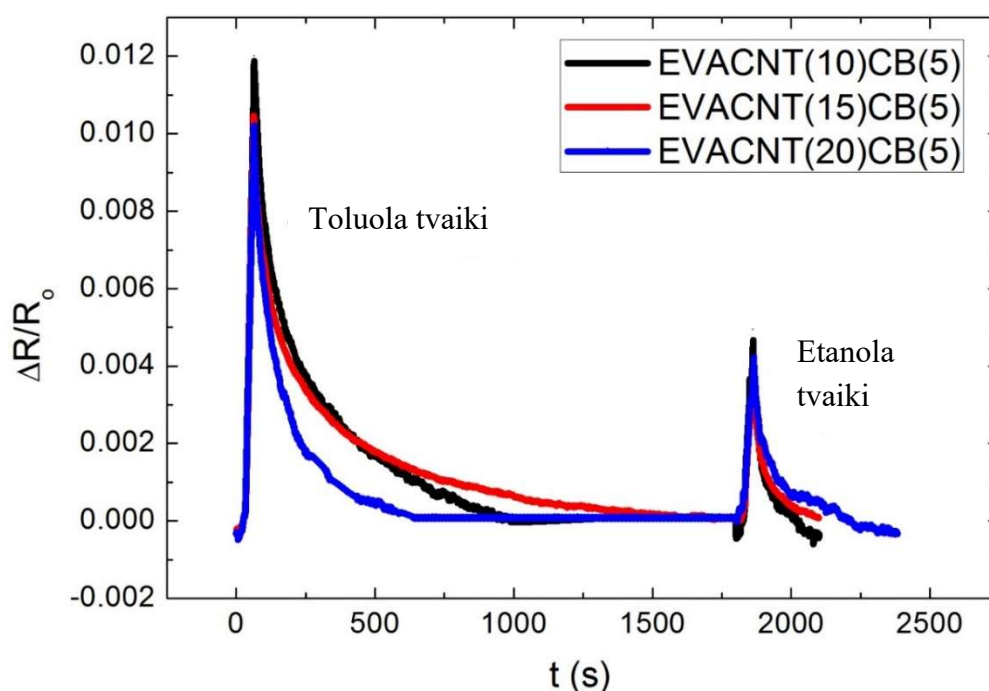


3.6. att. Sensorefekta 3. posms aprakstīts ar formulu (1.12).

### 3.2.2. Sensorefektu salīdzinājums atkarībā no kompozīta sastāva

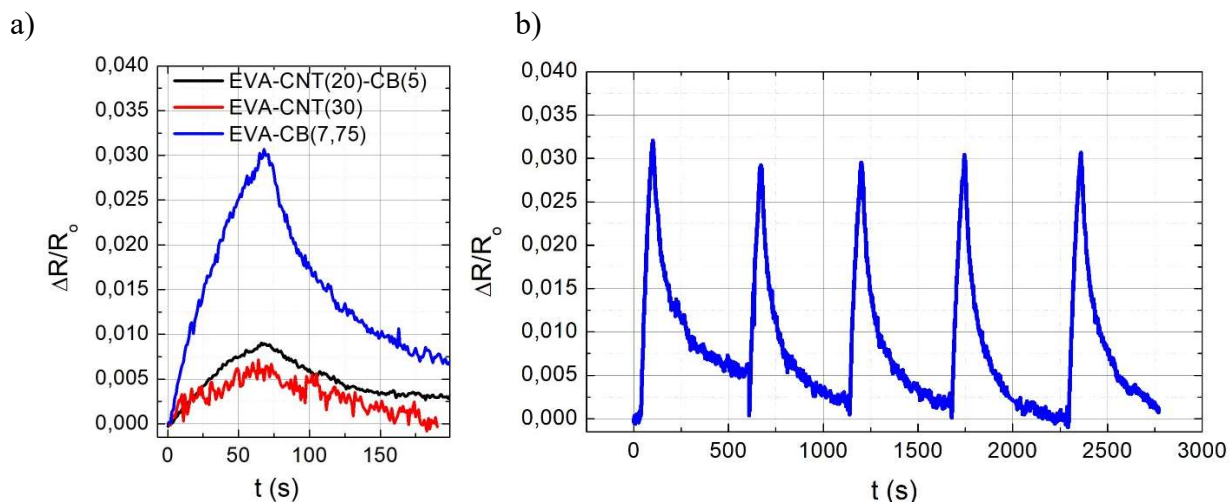
Izgatavoti vairāki hibrīdkompozītu sastāvi ar nemainīgu CB koncentrāciju (5 masas daļas) un mainīta CNT koncentrācija kompozītā. Gan CB gan CNT koncentrācijas izvēlētas tuvāk perkolācijas kritiskajām koncentrācijām. 3.7. attēlā redzams, ka visi trīs izgatavotie hibrīdkompozīti uzrāda gandrīz vienādu sensorefektu (relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu) un lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu toluola tvaikos nekā etanola tvaikos. Tomēr, salīdzinot ar iepriekšējiem pētījumiem, lai uzņemtu stabilu sensorefektu ar hibrīdkompozītiem, ir nepieciešamas lielākas koncentrācijas. Tā kā visi hibrīdkompozītu sastāvi uzrādīja gandrīz vienādu rezultātu, tālākajos pētījumos izmantots hibrīdkompozītu sastāvs ar 20 masas daļām CNT (EVA-CNT(20)-CB(5)).

3.8. attēlā uzņemti sensorefekti 400 ppm toluola tvaikos jutīgākajām katra sastāva kompozīcijām. Novērojams, ka izveidotie hibrīdkompozīti uzrāda nedaudz lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu kā kompozīti, kas satur tikai CNT. Tas varētu būt skaidrojams ar CNT pavedienvēdu struktūru un augsto aglomerāciju, proti, EVA-CNT (30 masas daļas) ievadot CB nanodaļiņas, to agregāti kalpo kā “savienotāji” starp lielajiem CNT aglomerātiem.



3.7. att. EVA-CNT-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola un etanola tvaikos (30 sekundes; 2000 ppm).

3.7. attēlā skaidri redzams, ka, izveidojot hibrīdkompozītus, neiegūst lielākas relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas kā kompozītiem, kuru sastāvā ir CB nanodaļiņas. Hibrīdkompozītu izgatavošanu apgrūtina to augstā sākuma pretestība, visiem hibrīdkompozītiem sākuma pretestības bija no 0,20 M $\Omega$  līdz pat 55M $\Omega$ . Tālāk darbā izmantots EVA-CB sastāvs ar 7,75 masas daļām CB, kas arī uzrāda vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu.



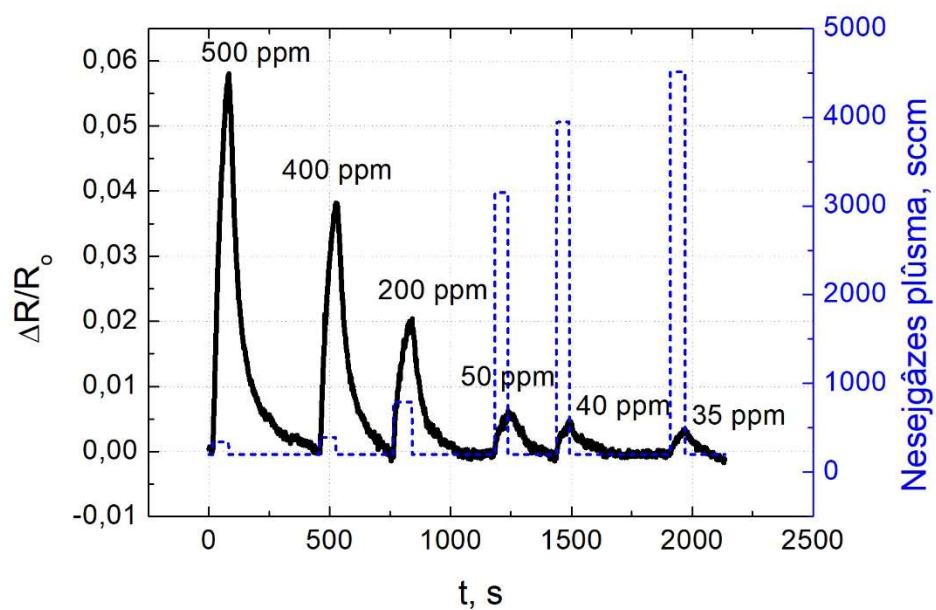
3.7. att. EVA-CB, EVA-CNT un EVA-CB-CNT relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola (400 ppm) tvaikos (a) un EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola (400 ppm) tvaikos (b) 60 sekundēs.

### 3.2.3. Gaistošu organisko savienojumu tvaiku sensorefekts

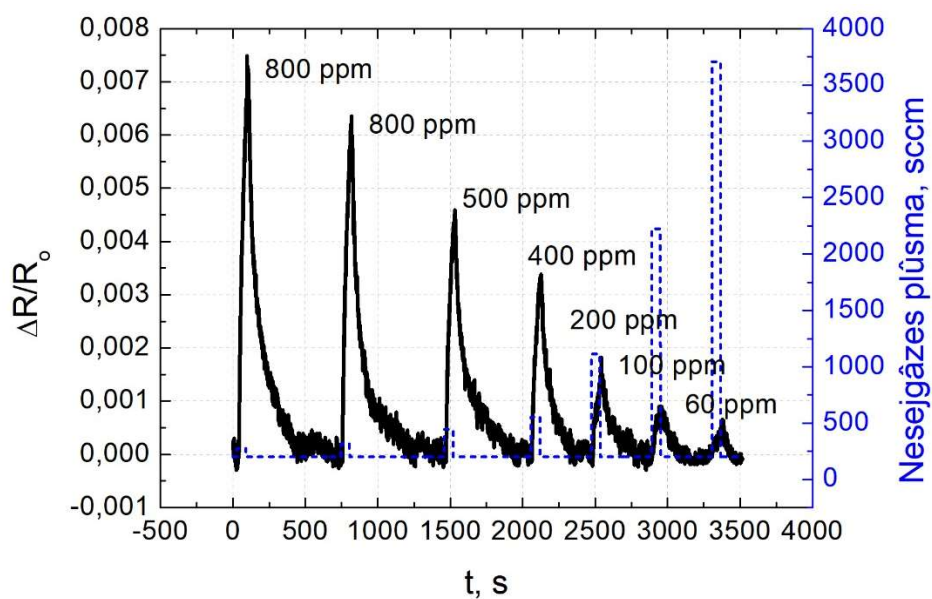
Jau bakalaura darba ietvaros noskaidrots, ka EVA-CB uzrāda lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu nepolāro GOS tvaikos un mazāku izmaiņu polāro GOS tvaikos. Tāpēc šajā darbā tālāk pētītas četras populārākās vielas benzols, toluols, etilbenzols un m-ksilols, ko saīsināti dēvē par BTEX (no angļu valodas *benzene, toluene, ethylbenzene and xylene*). Sensorefekti visu šo četru vielu tvaikos redzami 3.8. attēlā, kur benzola un toluola tvaiku sensorefekti mērīti ar Kin-Tex FlexStream automatizēto gāzu ģenerēšanas iekārtu, tāpēc tur norādīta arī nesējgāzes plūsma, kas mērāma standarta kubikcentimetros (sccm). Attiecīgi palielinoties nesējgāzes plūsmai, samazinās GOS tvaiku koncentrācija paraugu mērīšanas kamerā, tādējādi ir iespējams iegūt dažādas GOS tvaiku koncentrācijas.



a) Toluols



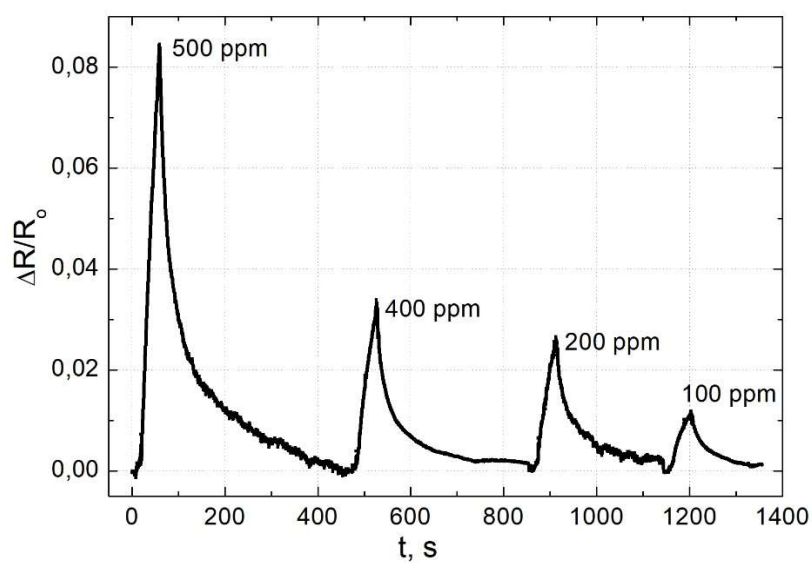
b) Benzols



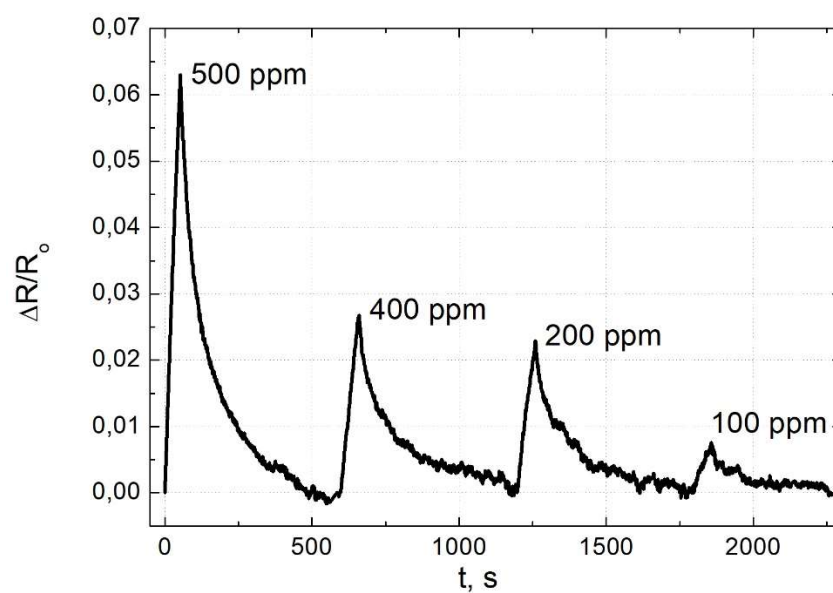
3.8. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika (a) toluola un (b) benzola tvaikos, dažādās tvaiku koncentrācijās.



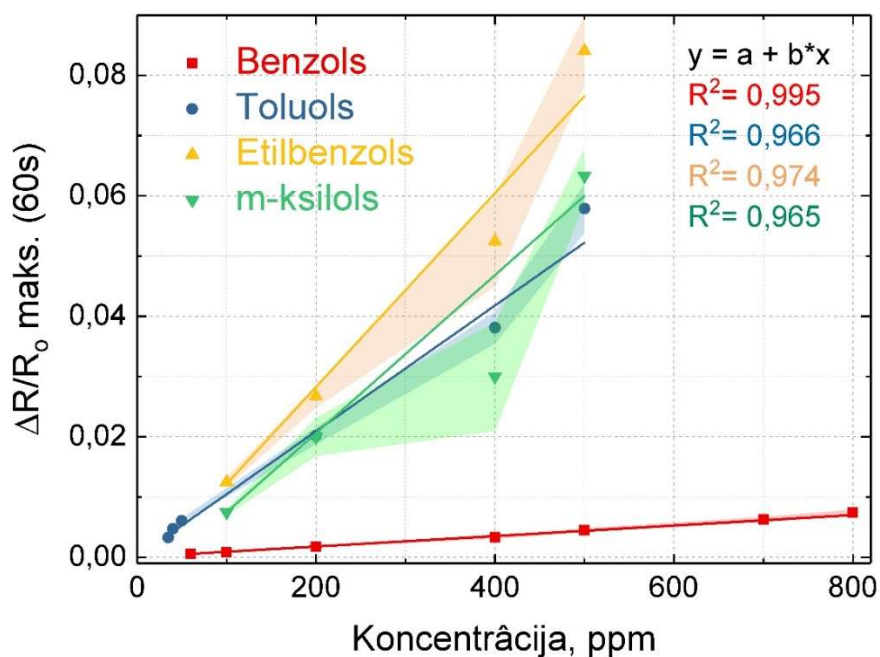
a) Etilbenzols



b) m-ksilols

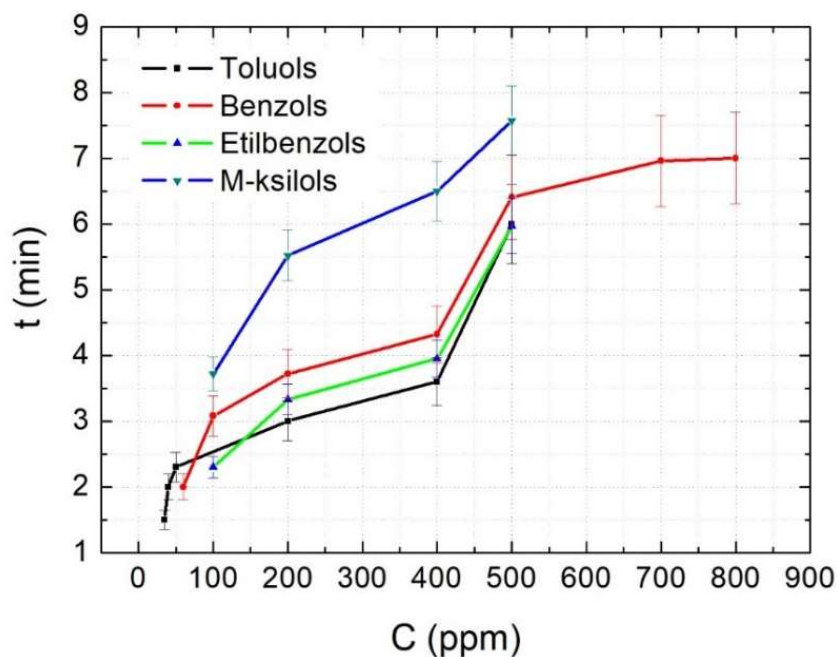


3.9. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika (a) etilbenzola un (b) m-ksilola tvaikos, dažādās tvaiku koncentrācijās.



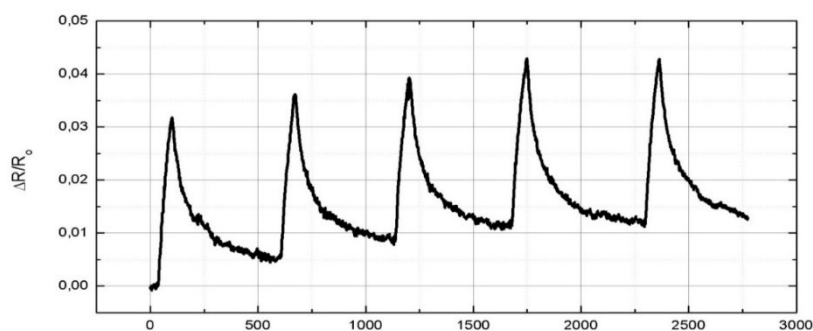
3.10. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) a) maksimālās relatīvās elektriskās pretestības vērtība pie 60 sekundēm atkarībā no BTEX tvaiku koncentrācijas (60 sekundes tvaikos)

BTEX tvaiku sensorefekti (relatīvās elektriskās pretestības maksimālā izmaiņa) pieaug lineāri, pieaugot BTEX tvaiku koncentrācijai (3.10. attēls). Pieaugot relatīvās elektriskās pretestības izmaiņai pieaug arī relaksācijas laiki. Šo sakarību var novērot 3.11. attēlā, kur var redzēt relaksācijas laika palielināšanos, palielinoties BTEX tvaiku koncentrācijai. Tāpat visiem pārbaudītajiem GOS tvaiku sensorefektiem noskaidrots, ka tie ir lietojami atkārtoti, proti to relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas ir vienādas, veicot pat vairākus mērījumus pēc kārtas (3.12.attēls). 3.12. attēlā var redzēt EVA-CB (7,75 masas daļas) atkārtotamību toluola tvaikos, kur 3.12. (a) attēlā redzama relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa nesagaidot parauga pilnīgu relaksāciju. Šos pašus datus matemātiski apstrādājot 3.12. (b) attēlā var redzēt, ka relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa paliek nemainīga neskatoties uz to, ka nav sagaidīta pilnīga relaksācija. Pārējo BTEX tvaiku sensorefekta atkārtotamības var redzēt 2. pielikumā.

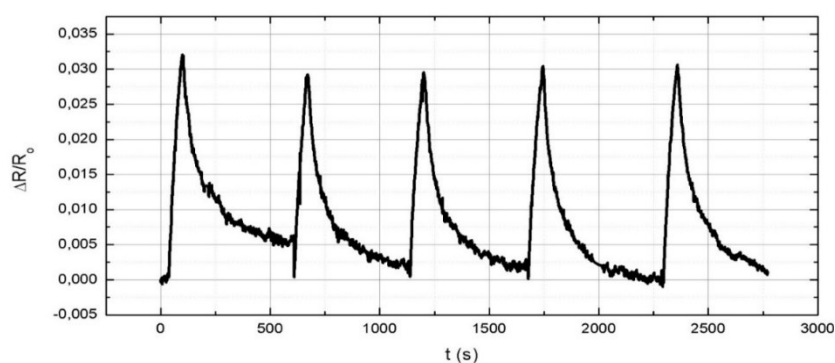


3.11. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relaksācijas laika atkarība no BTEX tvaiku koncentrācijas (60 sekundes tvaikos).

a)



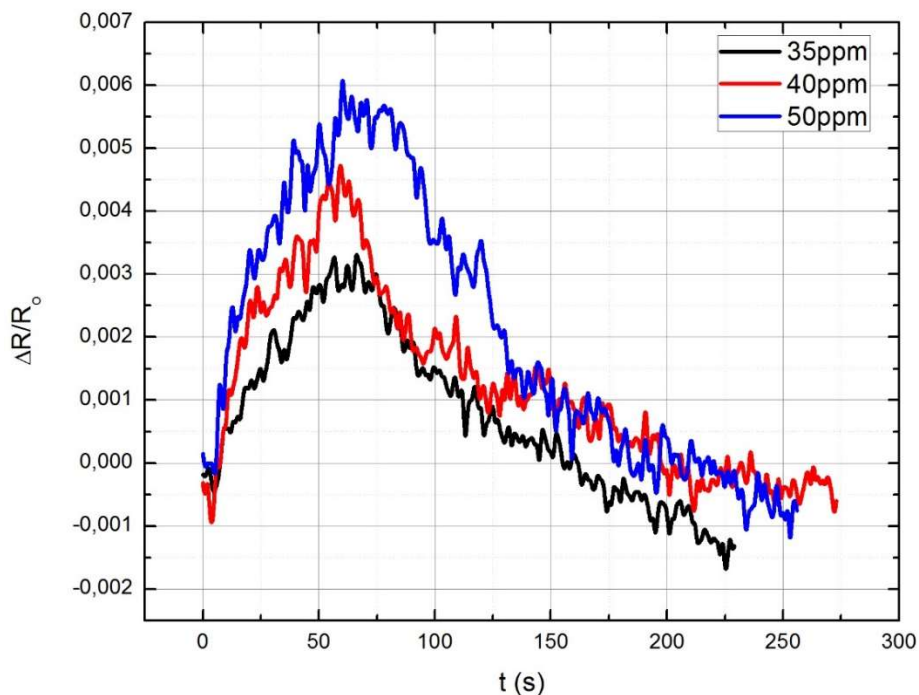
b)



3.12. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika toluola tvaikos (400 ppm), a) nerelaksējot relatīvai elektriskajai pretestībai līdz sākuma vērtībai un b) matemātiski apstrādāti dati, ņemot vērā vienādas sākuma relatīvās elektriskās pretestības vērtības visiem mērījumiem.

### 3.2.4. Sensorefekta precizitāte

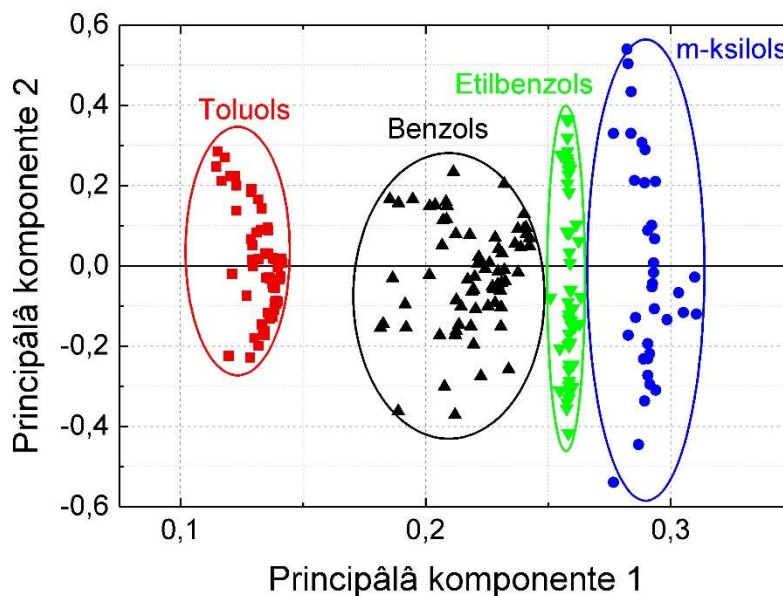
Veikti arī eksperimenti, lai noskaidrotu, kāda ir mazākā koncentrācijas starpība, kas ir izšķirama no sensorefekta mērījumiem. 3.13. attēlā redzama relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola tvaikos pie 35, 40 un 50 ppm. Šeit var redzēt, ka visvieglāk ir izšķirt sensorefektus 35 un 50 ppm, kamēr 5 un 10 ppm atšķirība nav pietiekami labi izšķirama parauga pretestības nestabilitātes dēļ, kas parādās mazās tvaiku koncentrācijās.



3.13. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) laikā dažādas koncentrācijas toluola tvaikos.

### 3.2.5. Tvaiku selektivitāte

Visu nomērīto senorefektu dati apkopoti, izmantojot principālo komponentu analīzi (PCA), kas pēc būtības ir datu reducēšanas tehnika, kuras galvenais mērķis ir atrast mainīgo lineāro kombināciju, kas uzskaita, cik vien iespējams daudz, kopējās neatbilstības (pirmā principālā komponente). Otrā principālā komponente ir lineāro mainīgo kombinācija, kas ir taisnleņķa attiecībā pret pirmo un kam ir maksimālā neatbilstība starp visām šāda veida kombinācijām [146]. 3.14. attēlā ir redzama PCA BTEX dažādas koncentrācijas tvaiku sensorefektiem. Datu apstrāde ar šo metodi mums ļauj atšķirt dažādu vielu tvaikus vienu no otra, tādējādi ļaujot identificēt pētāmās vielas tvaikus.

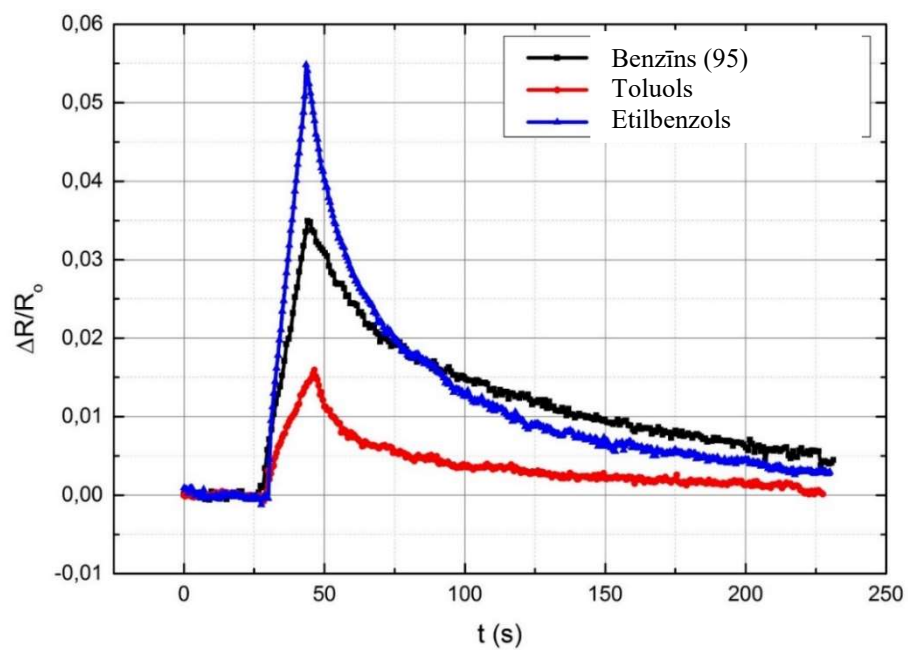


3.14. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts dažādos GOS dažādās koncentrācijās, mērījumi apstrādāti ar PCA.

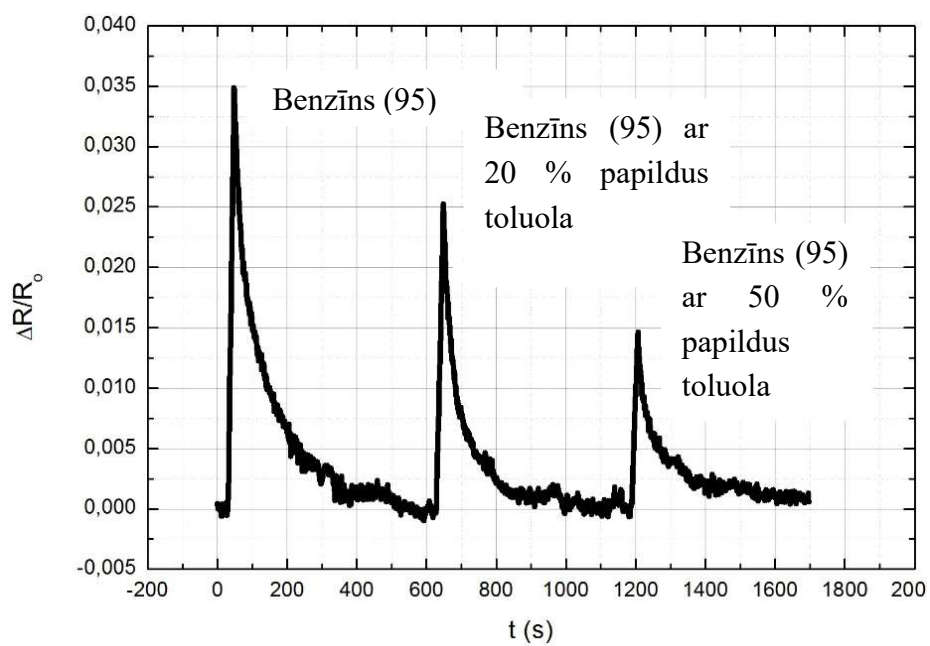
### 3.2.6. Degvielu tvaiku detektēšana

Benzols un tā atvasinājumi ir, nozīmīga degvielas sastāvdaļa, tāpat kā dažāda garuma ogļūdeņražu ķēdes. Tāpēc turpmāk darbā pētīta EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa dažādos degvielas tvaikos. Šis pētījums ir iesākts jau maģistra darba izpildes laikā, kur pētīta sensorefekta izmaiņa, mainoties benzīna sastāvam. Secināts, ka EVA-CB ir spējīgs detektēt benzīna pamatsastāva izmaiņas. Tāpēc šajā darbā turpinās benzīna un dīzeļdegvielas tvaiku sensorefekta izpēti.

3.15. attēlā redzama relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no laika benzīna (ar oktānskaitli 95), toluola un etilbenzola tvaikos. Šeit redzams, ka toluola relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa ir krietni zemāka par benzīna, kas skaidrojams ar benzīna sarežģīto sastāvu, proti, benzīna sastāvā ir ļoti daudz vielu, kas katra ir nelielos daudzumos, tāpat šo vielu molekulas arī ir ļoti plašā izmēru diapozonā. Tas ietekmē tvaiku spēju difundēt kompozīta materiālā. Tāpat, papildinot benzīna izpēti, izpētītas benzīna tvaiku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas, ja tiem pievieno papildus toluolu (3.16. attēls) un benzolu (3.17. attēls). Abos gadījumos novērojams sensorefekta (relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas) samazinājums gadījumā ja tiek pievienots papildus šķīdinātājs (benzīns atšķaidīts ar toluolu un benzolu).

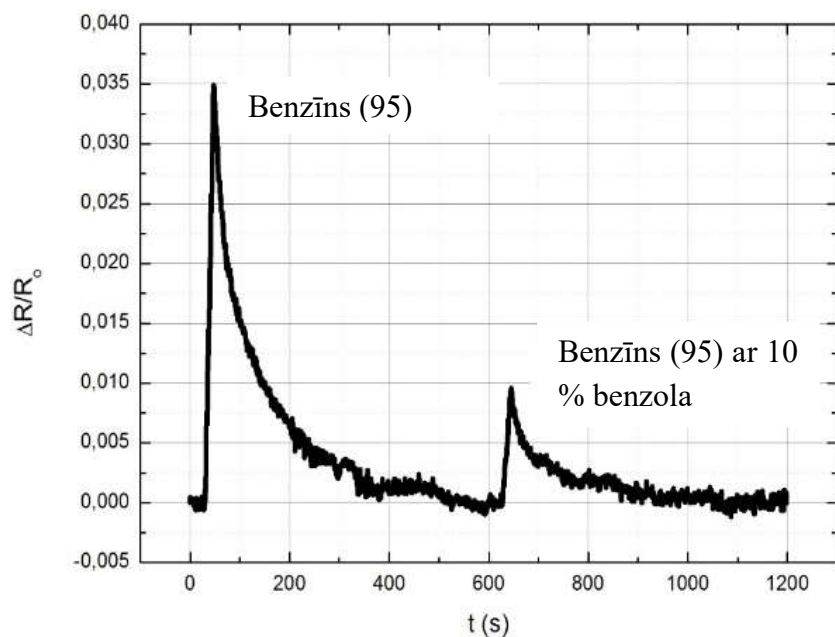


3.15. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (15 sekundes) atkarībā no laika dažādos tvaikos.

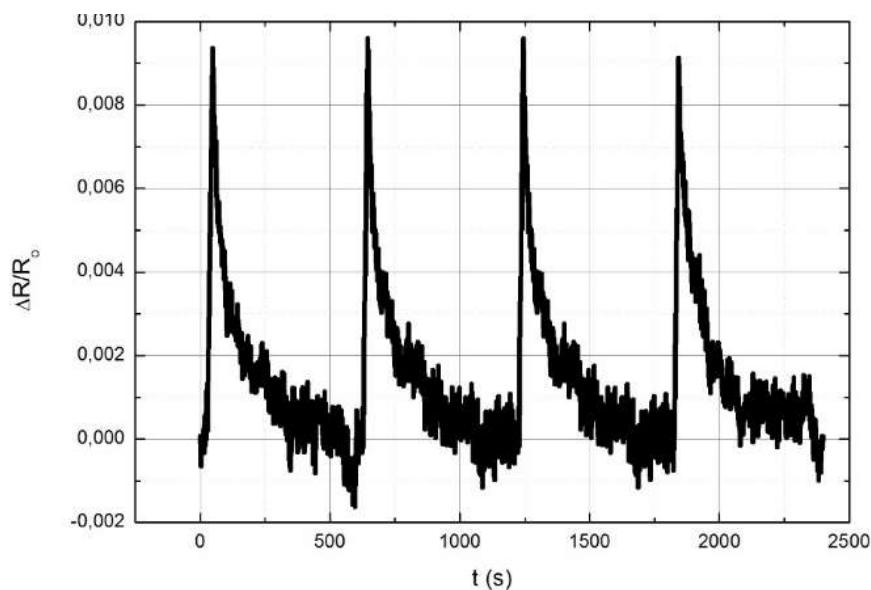


3.16. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa, benzīna (95) tvaikiem pievienojot papildus toluolu. Paraugi izturēti tvaikos (0,0037 ml/l) 15 sekundes.

a)



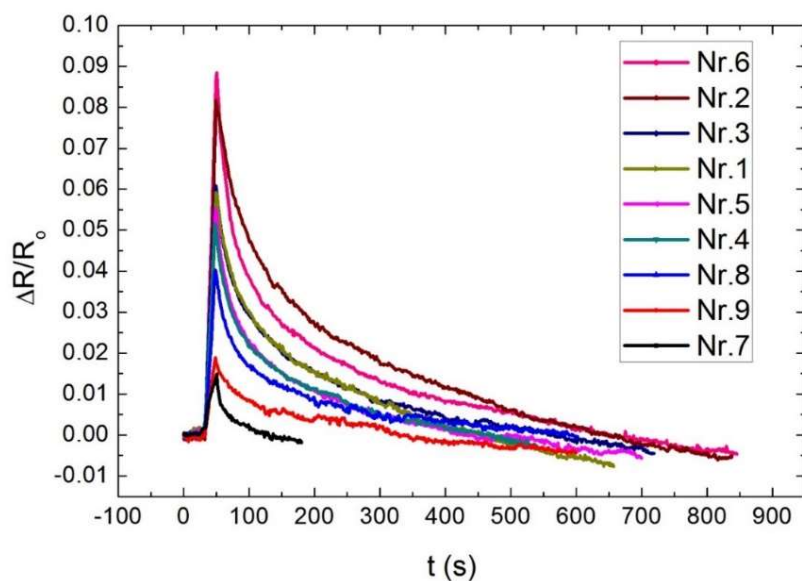
b)



3.17. att. E VA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa, benzīna (95) tvaikiem pievienojot papildus benzolu (a) un relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa benzīna (95) tvaikos pievienojot papildus 10 % benzola (b). Paraugi izturēti tvaikos (0,0037 ml/l) 15 sekundes

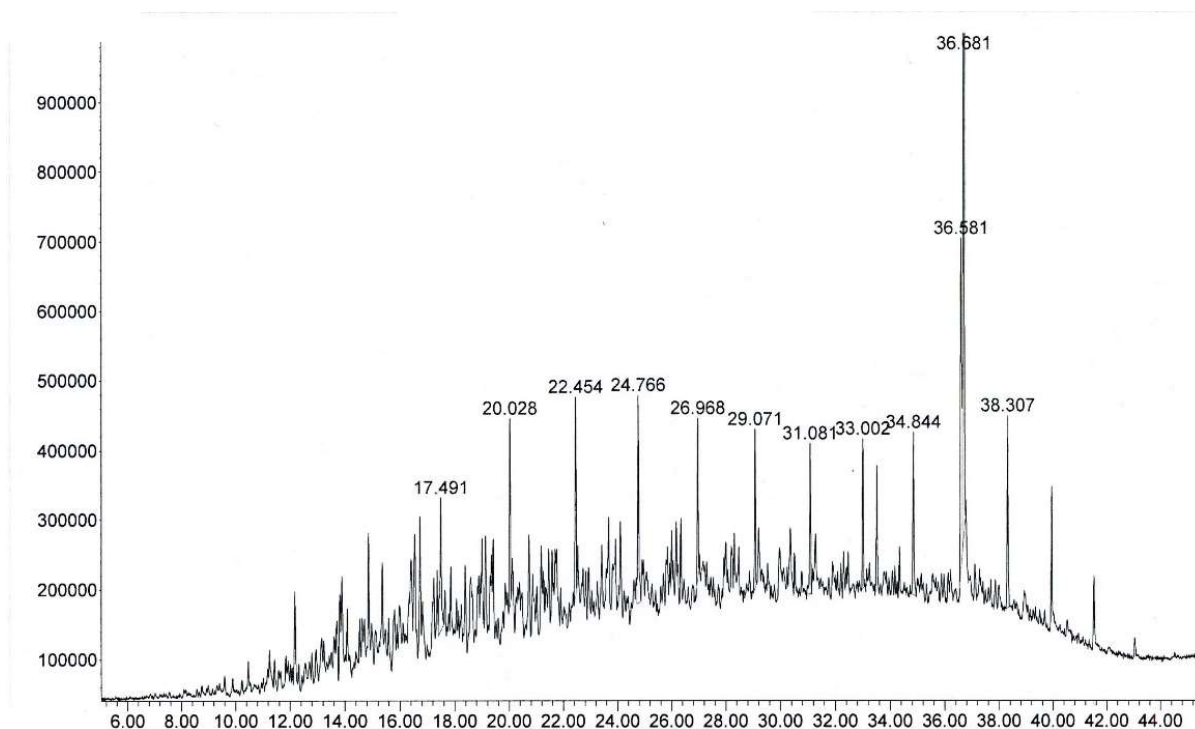
Tālākai izpētei paņemti septiņi vienādas markas dīzeļdegvielas paraugi no dažādām degvielas uzpildes stacijām (DUS). Kā redzams 3.18. attēlā, vislielāko sensorefektu uzrāda paraugs Nr. 6, vismazāko - paraugs Nr. 7, kas ir tīra biodīzeļdegviela. Jāpiemin, ka paraugs Nr. 9 ir dīzeļdegviela ar 5% biodīzeļdegvielas piedevas. Pārējie paraugi ir vienādas markas dīzeļdegvielas.





3.18. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa dīzeļdegvielas tvaikos (15sek.; 12,172 ml/l), izmantojot dažādus dīzeļdegvielas paraugus

Lai varētu izskaidrot iegūtos rezultātus, Valsts tiesu ekspertīžu birojā, izmantojot Agilent GC/MS sistēmu, kas sevī ietver: *Agilent Technologies 6890N Network GC System and Agilent Technologies 5975B inert XL EI/CI MSD*, uzņemtas gāzu hromatogrammas, nesējgāze - He, sākuma temperatūra 40°C un beigu temperatūra 290°C, sildīšanas ātrums 10 °C/min. 3.17. attēlā redzama gāzu hromatogramma dīzeļdegvielai ar 5% biodīzeļdegvielas, pārējo dīzeļdegvielu hromatogrammas parādītas 3. pielikumā.



3.19. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielai ar 5% biodīzeļdegvielas.

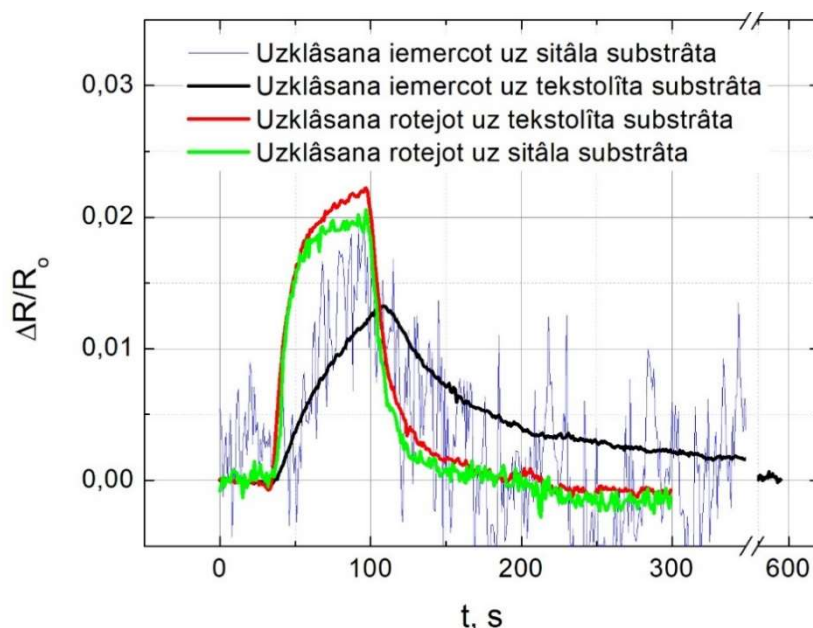


Izvērtējot iegūtos hromatogrammu rezultātus un, apkopojot tos, iegūts, ka dīzeļdegvielas sastāvā, samazinoties garajām ogļūdeņražu molekulām un palielinoties īsajām, palielinās arī EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa dīzeļdegvielas tvaikos. Šī sakarība raksturīga dīzeļdegvielas pamatsastāvam, jeb vielām, kuru daudzums procentos ir virs 1 %. Vienas, kas dīzeļdegvielas sastāvā ir zem 1 %, neietekmē EVA-CB sensorefekta rādījumus. Katras pētāmās dīzeļdegvielas parauga sastāvā bija krasi atšķirīgs vielu skaits. Salīdzinājumā ar benzīnu, kas tika pētīts maģistra darbā [77], dīzeļdegvielas sastāvā ir skaitliski vairāk vielu mazos daudzumos. Visplašāk bija sastopams dekāns dīzeļdegvielu sastāvos. Dekāns sastādīja no 4,4 % līdz 6 % no visa dīzeļdegvielas daudzuma. Kas liek secināt, ka dīzeļdegviela katrā DUS (pat vienas markas ietvaros) krasi atšķirās pēc tās ķīmiskā sastāva. Tomēr neskatoties uz straujajām sastāva izmaiņām EVA-CB ir spējīgs detektēt dīzeļdegvielas pamatsastāva izmaiņas.

### 3.3. Elektrovadoša polimēra kompozīta sensorefektu ietekmējošie faktori

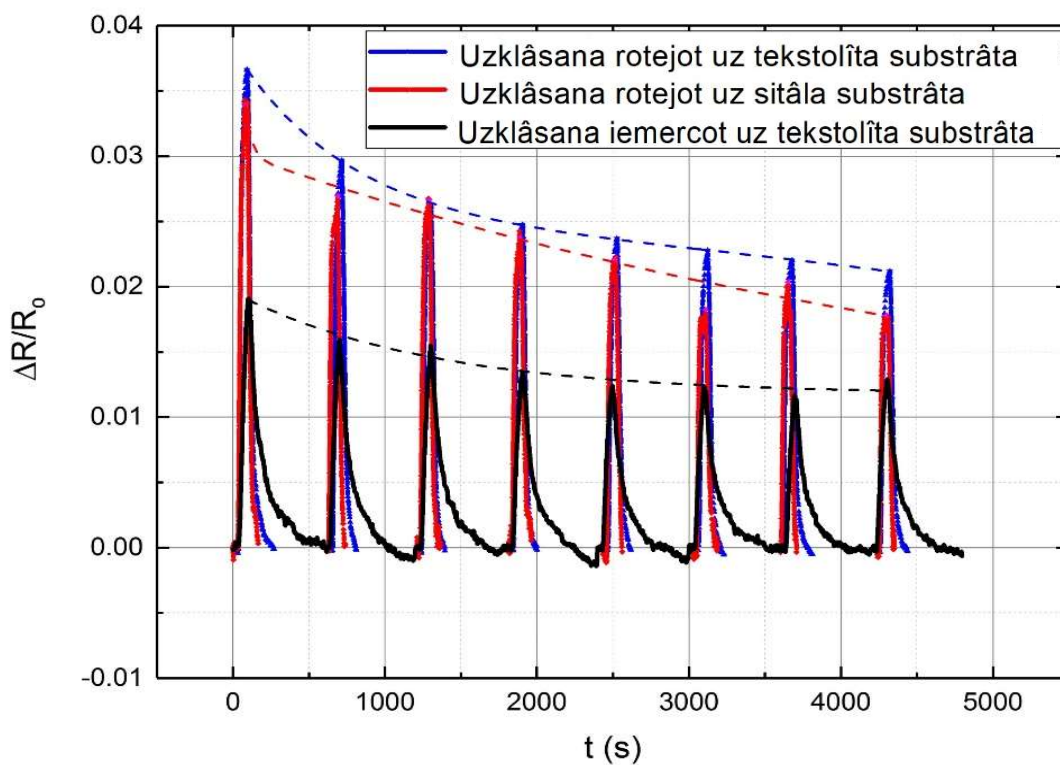
#### 3.3.1. Uzklāšanas metodes un substrāta materiāla ietekme uz sensorefektu

Iepriekšējos pētījumos jau noskaidrots, ka sensorefektu ietekmē gan kompozīta sastāvdaļu, gan sastāvdaļu koncentrāciju izvēle. Tāpat noskaidrots, ka sensorefektu izmaina ietekmē arī kompozīta kārtiņas biezums. Šajā sadaļā apskatīsim kā sensorefektu ietekmē izmaiņas kompozīta izgatavošanā. Kā pirmā izpētīta kompozīta uzklāšanas metode uz substrāta. 3.20. attēlā redzama relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa laikā dažādi izgatavotiem EVA-CB (7,75) paraugiem. Lielākā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa vērojama paraugos, kas izgatavoti, izmantojot kompozīta uzklāšanu ar rotācijas palīdzību. Ievērojami zemāka relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa vērojama paraugiem, kas iegūti ar iemērkšanas metodi. Tāpat šeit ir redzama dažādu substrāta un elektroda materiālu ietekme uz relatīvās elektriskās pretestības izmaiņām.



3.20. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika 500 ppm toluola tvaikos.

Visiem izveidotajiem paraugiem veikti atkārtojamības mērījumi, jau ierasts, ka paraugiem, kas iegūti ar iemērkšanas metodi uz tekstolīta pamatnes ar vara elektrodziem pirmie 1 – 3 mērījumi ir nepieciešami, lai sensorefekts stabilizētos. Ja izmanto uzklāšanu ar rotāciju, tad sensorefekta stabilizācijai ir nepieciešami 3 – 5 mērījumi (3.21. attēls). Tas nozīmē, ka, izmantojot kompozītus, kas pagatavoti ar rotācijas uzklāšanu, pēc izgatavošanas, tos ir nepieciešams nostabilizēt (veikt 3 – 5 mērījumus) pirms veikt tālākas efektu pārbaudes. 3.1. tabulā redzamas kompozīta biezuma izmaiņas, kur acīmredzami ar rotācijas metodi uzklātie paraugi ir jūtami plānāki, kamēr ar iemērkšanas metodi izgatavotie ir biezāki. Ja iemērkšanas metodi realizē manuāli (bez specializētām iekārtām), tad šis biezums var būt pat virs 100  $\mu\text{m}$ . Tāpat jāpiemin, ka abos gadījumos kompozīta kārtiņas biezumu ietekmē arī pagatavošanas laikā izmantotā šķīdinātāja daudzums jeb kompozīta šķīduma viskozitāte.

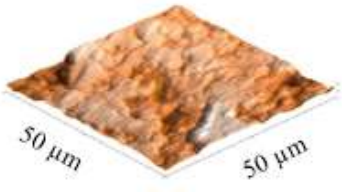
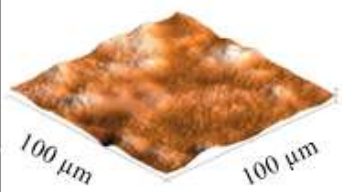
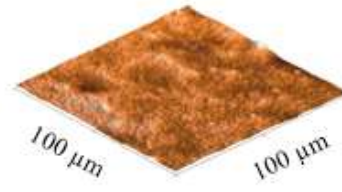
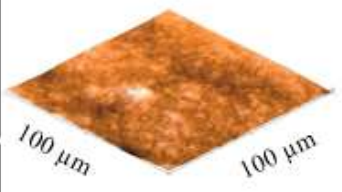
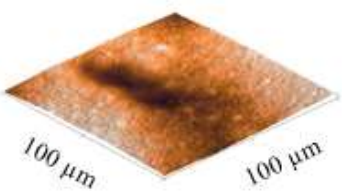


3.21. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika 500 ppm toluola tvaikos

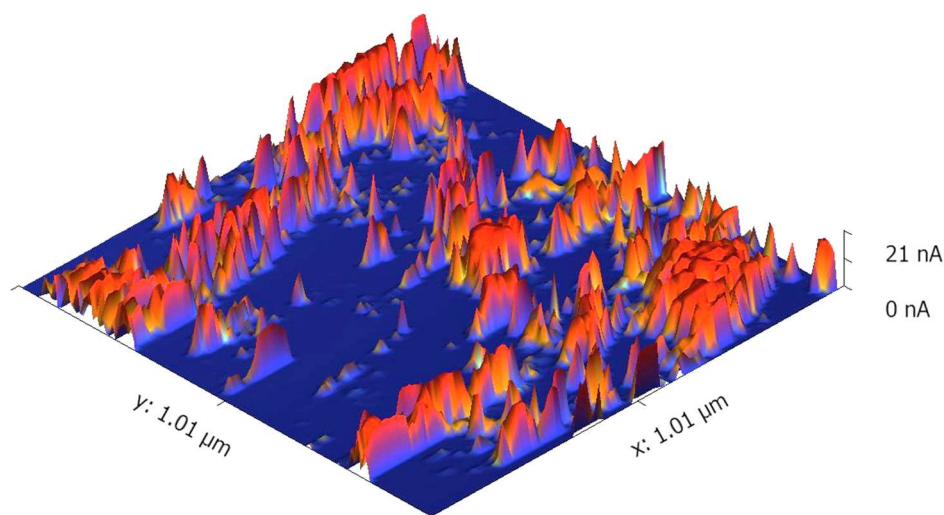
Vidējais slāņa biezums atkarībā no izgatavošanas metodes

|                      | UZKLĀŠANA<br>ROTĒJOT | UZKLĀŠANA<br>IEMĒRCOT |
|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Sitāla substrāts     | 12 $\mu\text{m}$     | 40 $\mu\text{m}$      |
| Tekstolīta substrāts | 23 $\mu\text{m}$     | 25 $\mu\text{m}$      |

Lai izpētītu sīkāk, kāpēc sensorefekts atšķiras, izmantojot dažādus izgatavošanas principus, veikta atomspēku mikroskopijas (AFM) kartēšana, kas redzama 3.22. attēlā. AFM attēli uzņemti RTU MLKF Tehniskās fizikas institūtā (attēlus uzņēma Astrīda Bērziņa), kur veikta AFM virsmas kartēšana tīram substrātam, kā arī gatavam kompozītam. Uzskatāmi redzams, ka tekstolīta substrāts ir daudz raupjāks par sitāla substrātu, kas nozīmē to, ka kompozīta šķīdums, kas uzklāts uz tekstolīta pamatnes vairāk piekļausies izliekumiem, palielinot īpatnējās virsmas laukumu. Tomēr izmantojot sitāla pamatni (iemērkšanas metode), iegūts daudz biežāks paraugs, kura adhēzija uz sitāla substrāta ir sliktāka, tāpat sitāla substrātu izgatavo ar uzputinātiem sudraba elektrodiem. Tas nozīmē, ka arī ar elektrodiem var būt slikta adhēzija, kas var izskaidrot nestabilo sensorefektu, kas redzams 3.20. attēlā.

|                    | TEKSTOLĪTA SUBSTRĀTS                                                                                  | SITĀLA SUBSTRĀTS                                                                                       |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Substrāta virsma   |  6,6 $\mu\text{m}$ |  3,6 $\mu\text{m}$ |
| Uzklāšana rotējot  |  6,7 $\mu\text{m}$ |  3,3 $\mu\text{m}$ |
| Uzklāšana iemērcot |  2,4 $\mu\text{m}$ |  3,0 $\mu\text{m}$ |

3.22. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) virsmas reljefa nano kartēšana.



3.23. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) elektrovadošo kanālu nano kartēšana (3D attēls).  
Paraugs izgatavots, izmantojot iemērkšanas metodi uz tekstolīta substrāta.

Izgatavotajiem kompozītmateriāliem veikta AFM elektrovadošo kanālu kartēšana, kas redzama 3.23. un 3.24. attēlos. Kur 3.23. attēlā redzams 3D attēls nanokartēšanai apgabalam, kas ir  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . Tālākajos AFM mērījumos tiek izmantots lielaks kartēšanas apgabals un attēli attēloti 2D formātā, elektrovadošo kanālu izkliedes novērtēšanai. 3.24. attēlā redzami EVA-CB elektrovadošie kanāli, kas “iziet” uz kompozīta virsmu (2D attēli;  $100 \times 100 \mu\text{m}$  lielam apgabalam). Kopā ar AFM attēliem iegūta informācija par elektrovadošo kanālu izkliedi (3.2. tabula), metodi šo kanālu izkliedes raksturošanai skatīt [147]. No attēliem tika iegūti trīs izkliedi raksturojošie indeksi: d indekss, s indekss un c indekss. d indekss raksturo daļiņu izkliedi un s indekss daļiņu aglomerāciju, toties c indekss ir vidējais aritmētiskais no abiem iepriekš minētajiem indeksiem un tas raksturo paraugu.

3.2. tabula

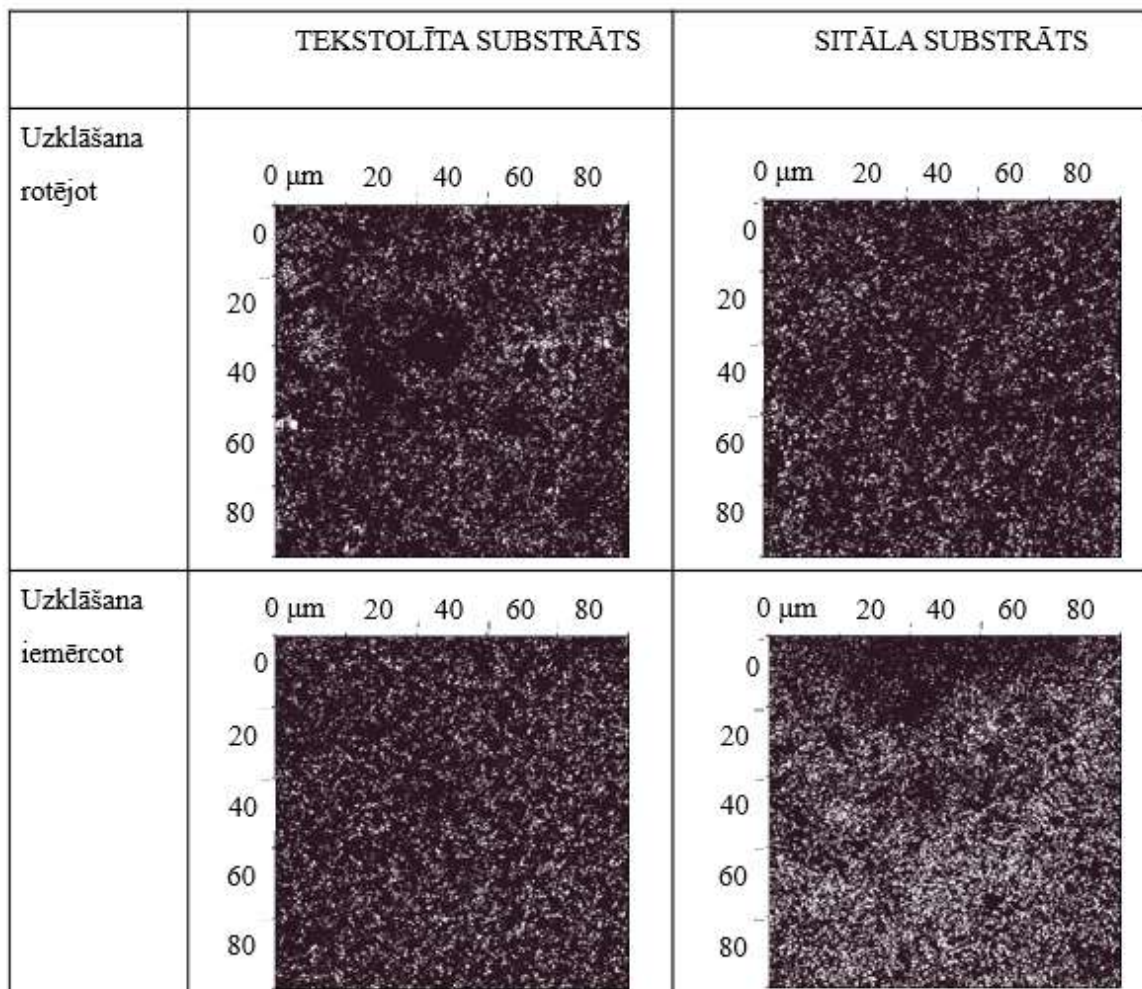
Elektrovadošo kanālu izkliedi raksturojošie indeksi

|                                            | d indekss | s indekss | c indekss |
|--------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Sitāla substrāts ar rotācijas metodi       | 0,93      | 0,82      | 0,88      |
| Tekstolīta substrāts ar iemērkšanas metodi | 0,89      | 0,82      | 0,86      |
| Sitāla substrāts ar iemērkšanas metodi     | 0,80      | 0,78      | 0,79      |
| Tekstolīta substrāts ar rotācijas metodi   | 0,84      | 0,82      | 0,83      |

s indeksa rezultātam jābūt starp 0 un 1, kur 1 nozīmē, ka agregāti un aglomerāti ir pārāk mazi, lai tos spētu izšķirt, tas toties liecina par labu dispersiju. Līdzīgi kā s indeksam arī d indeksa rezultāts var būt no 0 līdz 1, kur 1 nozīmē, ka nanopildvielas ir perfekti izkļiedējušās polimēra matricā, šeit, kan neņem vērā agregātu izmēru. Izvelkot vidējo aritmētisko no abiem iepriekš minētajiem indeksiem ir iespējams iegūt c indeksu, kas raksturo kanālu izkliedi ņemot vērā arī aglomerātu izmērus. Iegūtajos rezultātos (3.2. tabulā) ir redzams, ka vislielākā d indeksa vērtība ir sitāla substrātam, kur kompozīts uzklāts izmantojot roācijas metodi, tomēr

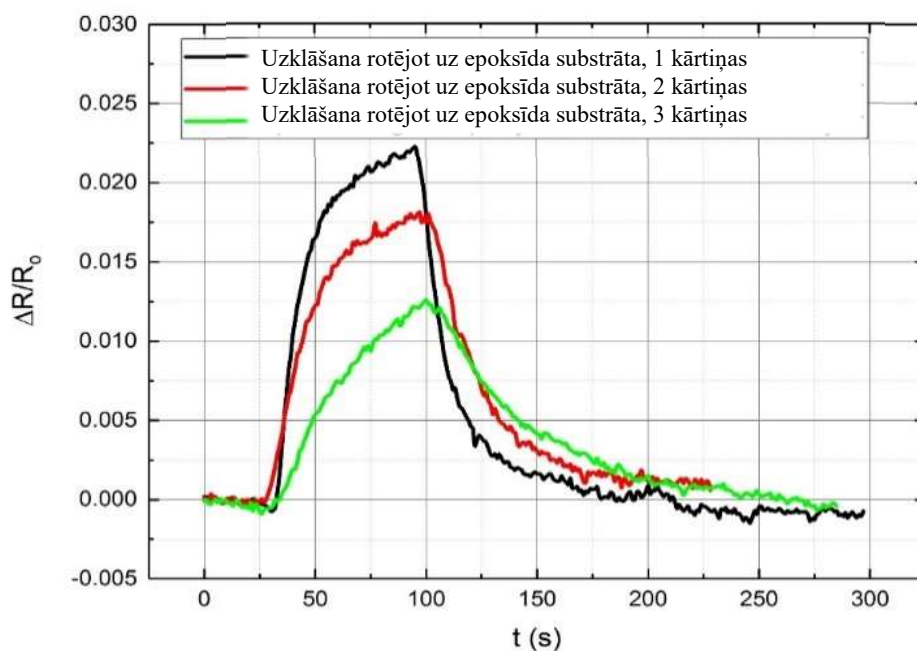


vislielākie aglomerāti ir izveidojušies sitāla substrātam ar iemērkšanas metodi. Pēc iegūtajiem rezultātiem ir iespējams secināt, ka paraugiem, kas iegūti ar iemērkšanas metodi uz sitāla substrāta elektrovadošās daļiņas ir daudz vairāk aglomerājušās, kā rezultātā ir iespējams novērot arī daudz nestabilāku sensorefekta mērījumu (3.20. att.).



3.24. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) elektrovadošo kanālu nano kartēšana (2D attēli).

Pārbaudīts, ka, palielinot uzklāto kārtiņu skaitu, izmantojot uzklāšanu ar rotācijas palīdzību, izpildās tā pati sakarība, kā paraugos, kas izgatavoti ar iemērkšanas palīdzību (šie eksperimenti veikti jau maģistra un bakalaura darba ietvaros) [77], [148], proti, palielinoties kārtiņas biezumam samazinās relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (3.25. attēls). Palielinot uzklāto kārtiņu skaitu, palielinās kārtiņas biezums (3.3. tabula) un samazinās relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa.



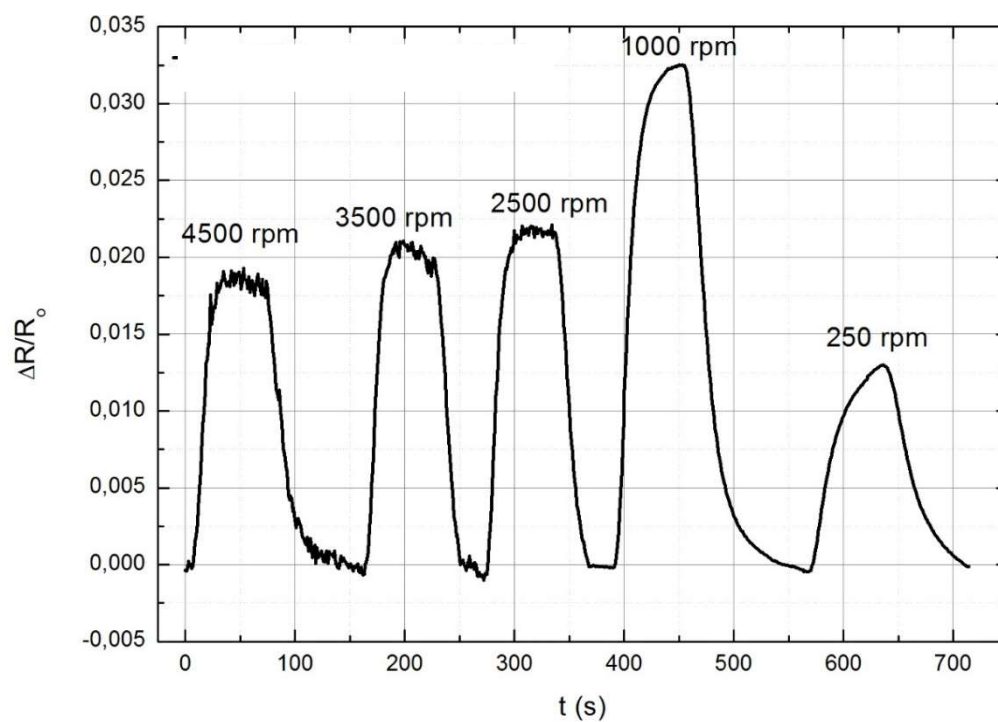
3.25. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika 500 ppm toluola tvaikos, izmantojot tekstolīta substrātu.

3.3. tabula

Vidējais slāņa biezums atkarībā no uzklāto slāņu daudzuma (uzklāšana rotējot).

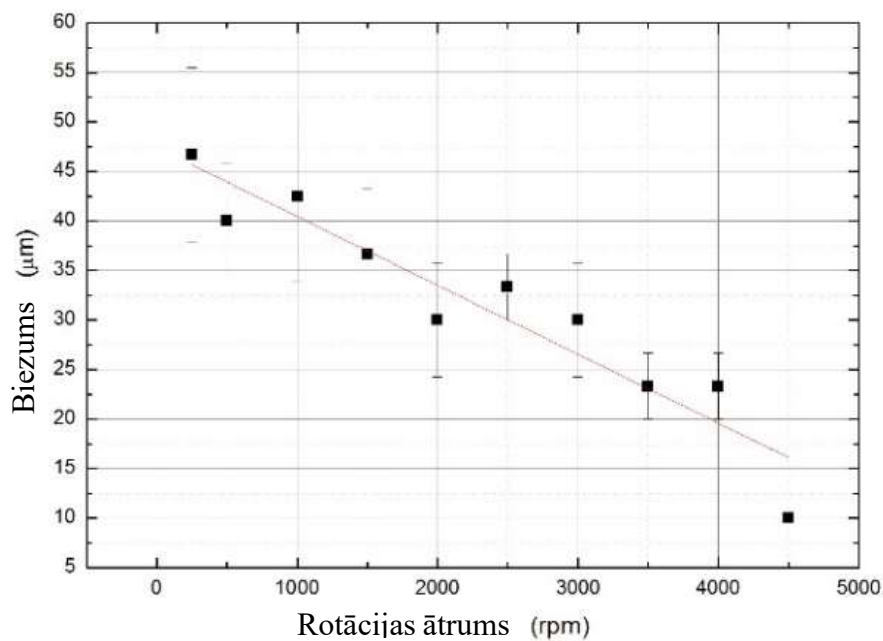
| SUBSTRĀTA VEIDS \ SLĀŅU SKAITS | 1     | 2     | 3     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
|                                | 23 μm | 32 μm | 65 μm |

Izmantojot kompozīta šķīduma uzklāšanu ar rotācijas metodi, jāņem vērā arī iekārtas uzstādītais rotācijas ātrums. Kā redzams 3.26. attēlā, izgatavojot EVA-CB kompozītus ar dažādiem rotācijas ātrumiem, ir iespējams iegūt atšķirīgu sensorefektu. Samazinot rotācijas ātrumu no (šajā gadījumā maksimālā) 4500 rpm (apgriezieniem minūtē) līdz 1000 rpm, sensorefekts palielinās, bet, samazinot rotācijas ātrumu vēl vairāk, sensorefekts samazinās. Tas nozīmē, ka, izmantojot ātrumu no 250 līdz 1000 rpm, efekts palielinās, palielinoties rotācijas ātrumam, kas balstās uz biezuma izmaiņu (3.27. attēls). Tomēr, palielinot ātrumu vēl vairāk, kompozīta slāņa biezums samazinās vēl vairāk, kas nozīmē, ka sensorefekta pārbaudes laikā kompozīts sasniedz piesātinājumu (elektriskā pretestība nav spējīga vairāk palielināties). Lai iegūtu maksimālo relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu, nepieciešams izmantot 1000 rpm rotācijas ātrumu parauga izgatavošanas procesā. Šis attiecināms uz paraugiem, kas izgatavoti metodiskajā daļā norādītajās koncentrācijās (tajā skaitā arī izmatotā šķīdinātāja daudzums).

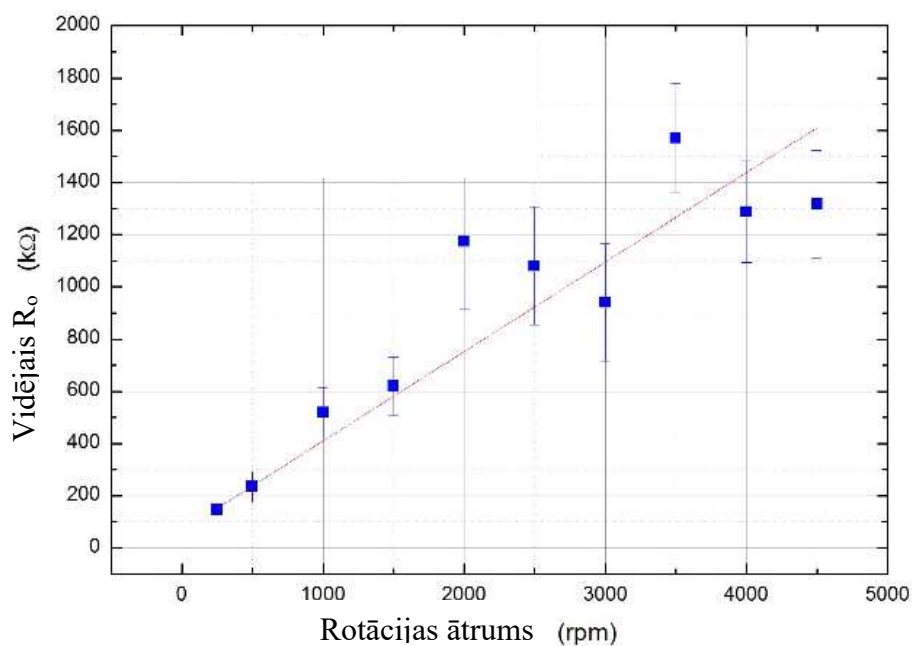


3.26. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika 500 ppm toluola tvaikos, izmantojot tekstolīta substrātu.

a)



b)



3.27.att. Vidējā slāņa biezuma (a) un sākotnējās relatīvās elektriskās pretestības (b) atkarība no rotācijas ātruma uzklāšanas procesā (vienam slānim).

Kā jau tika minēts iepriekš, palielinot rotācijas ātrumu, samazinās kompozīta slāņa biezums un arī kompozīta sākuma pretestība (3.26. attēls).

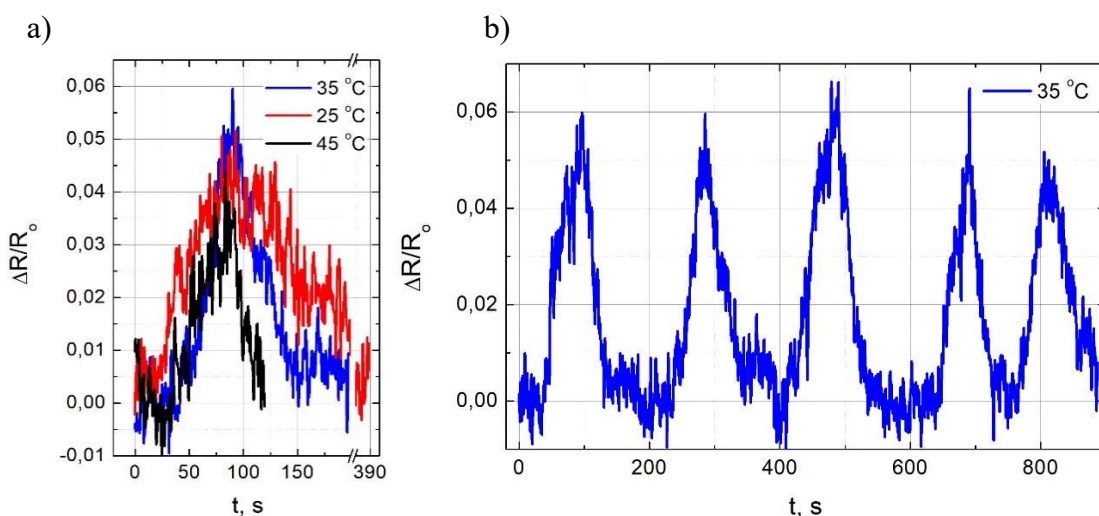
### 3.3.2. Temperatūras ietekme uz sensorefektu

Izgatavotiem paraugiem noteikta temperatūras ietekme uz relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu. Sākumā paraugus testē no 35 līdz 45 °C toluola tvaikos pie 500 ppm tvaiku koncentrācijas (3.28. attēls). Testējot paraugus, šajā temperatūru diapozonā netika iegūti nekādi

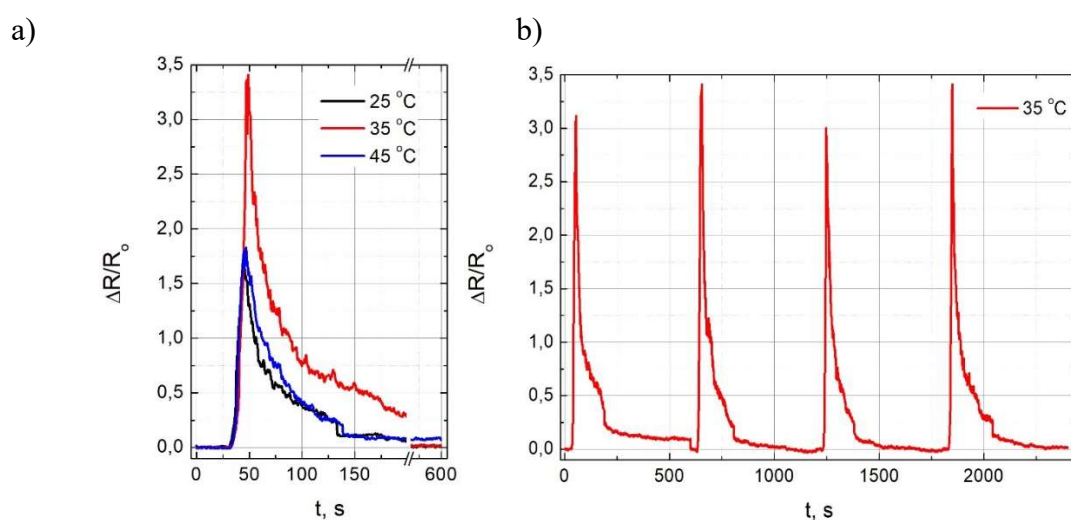


sensofektu uzlabojumi, vienīgais, kas izmainījās ir relaksācijas ātrums. Tas nozīmē, ka, palielinoties temperatūrai, relatīvās elektriskās pretestības relaksācija notiek ātrāk. Jāpiemin, ka šie paraugi ir veidoti uz speciālām apsildāmām pamatnītēm (sīkāks apraksts dots šā darba 2.2. nodaļā), kas šajā gadījumā ietakmē pretestības stabilitāti. Tas varētu būt skaidrojams ar ķemjveida elektrodiem, kas ir šo pamatnīšu pamatā.

Tika pārbaudīta arī sensofektu izmaiņa benzīna (ar oktānskaitli 95) tvaikos, palielinot temperatūru līdz 45 °C (3.29. attēls). Šeit redzams, ka sensofektu ir ievērojami lielāks 35 °C temperatūrā, kas varētu būt skaidrojams ar benzīna sastāva īpatnībām. Proti, benzīns sastāv no dažādām vielām ar dažādu iztvaikošanas temperatūru, ja kāda (vai vairākas) no šīm vielām iztvaiko pastiprināti 35 °C, tad sensofektu šajā temperatūrā būs krietni augstāks.



3.28. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola tvaikos (60 sek.; 500ppm) dažādās temperatūrās (a) un atkārtotamība (b).

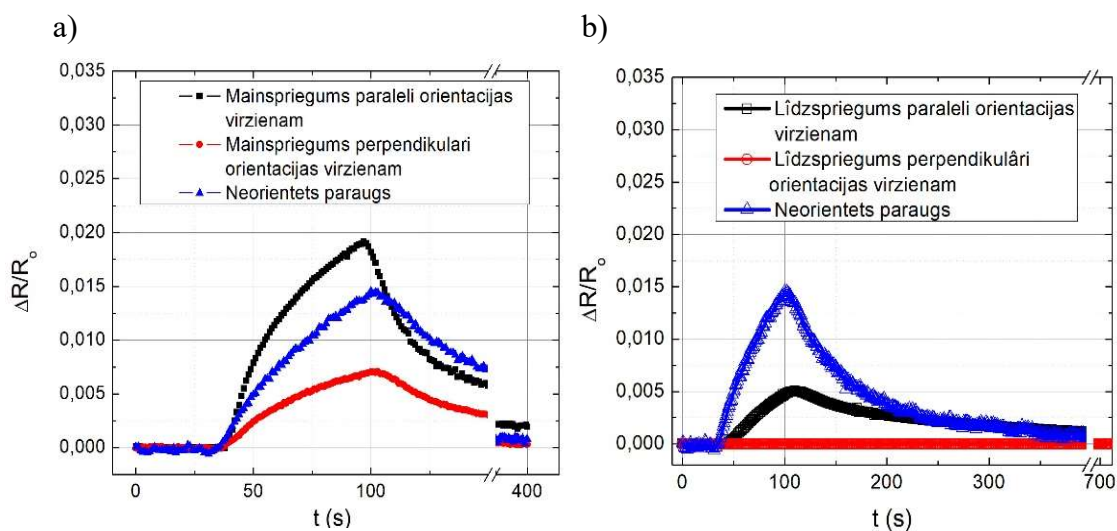


3.29. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa benzīna tvaikos (60 sek.; 500ppm) dažādās temperatūrās (a) un atkārtotamība (b).

### 3.3.3. Līdzsprieguma un maiņsprieguma ietekme uz sensorefektu

Kā pēdējais no testiem veikts līdzsprieguma un maiņsprieguma ietekmes uz sensorefektu pētījums par to, kā mainās sensorefekts, ja paraugu izgatavošanā izmanto gan līdzspriegumu, gan maiņspriegumu (veikta nanodaļiņu orientācija). Kā redzams 3.30. attēlā, izmantojot līdzspriegumu, iegūts kompozīts, kas uzrāda efektu tad, ja vadāmība mērīta paralēli orientācijas virzienam. Izmantojot maiņspriegumu, tiek iegūta daudz lielāka relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa gan mērot paralēli, gan perpendikulāri, tomēr jāuzsver, ka, izmantojot maiņstrāvu, palielinās arī relaksācijas laiks.

3.4. tabulā apkopotas gan ar maiņspriegumu, gan līdzspriegumu izgatavoto paraugu vadāmības un to attiecību (anizotropijas) vērtības, kur L.1 līdz L.4 ir paraugi, kas izgatavoti ar līdzspriegumu un M.1 līdz M.4 ir paraugi, kas izgatavoti ar maiņspriegumu. Šeit var redzēt, ka vidējā anizotropija gan maiņsprieguma, gan līdzsprieguma gadījumā ir ļoti līdzīga, bet sensorefektos redzamas krāsas izmaiņas.



3.30. att. EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no laika paraugiem, kas izgatavoti izmantojot (a) maiņspriegumu ( $E=60$  V/cm) un (b) līdzspriegumu ( $E=200$  V/cm), mērot paralēli un perpendikulāri orientācijas virzienam 500 ppm, 60 sekundes toluola tvaikos.

3.4. tabula

## Paraugu vadāmības un anizotropijas vērtības

| Parauga<br>nr. | Īpatnējā pretestība |                | Vadāmība $\sigma$ , S/m |                | Anizotropija  | Vidējā<br>anizotropija<br>orientēšanas<br>veidam |
|----------------|---------------------|----------------|-------------------------|----------------|---------------|--------------------------------------------------|
|                | Paralēli            | Perpendikulāri | Paralēli                | Perpendikulāri |               |                                                  |
| L.1            | 10,1717             | 33,2765        | 0,0983                  | 0,0301         | <b>3,2715</b> | 3,0083                                           |
| L.2            | 6,1657              | 25,6446        | 0,1622                  | 0,0390         | <b>4,1592</b> |                                                  |
| L.3            | 7,6086              | 22,6370        | 0,1314                  | 0,0442         | <b>2,9752</b> |                                                  |
| L.4            | 10,7289             | 17,4584        | 0,0932                  | 0,0573         | <b>1,6272</b> |                                                  |
| M.1            | 366,1670            | 1027,0197      | 0,0027                  | 0,0010         | <b>2,8048</b> | 3,3896                                           |
| M.2            | 204,5710            | 943,9656       | 0,0049                  | 0,0011         | <b>4,6144</b> |                                                  |
| M.3            | 677,8930            | 2190,6371      | 0,0015                  | 0,0005         | <b>3,2315</b> |                                                  |
| M.4            | 506,4890            | 1472,6952      | 0,0020                  | 0,0007         | <b>2,9077</b> |                                                  |

#### 4. SECINĀJUMI

1. Promocijas darba ietvaros izgatavoti trīs dažādu sastāvu kompozīti, izmantojot divas pildvielas: oglekļa kvēpu nanodaļiņas un oglekļa nanocaurulītes. No visiem trīs izveidotajiem sastāviem, vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu uzrādīja EVA-CB, kas arī izmantots tālākajos pētījumos.
2. EVA-CB sensorefekts lineāri pieaug, palielinoties BTEX tvaiku koncentrācijai. Kā arī kompozīta relaksācijas laiks palielinās, palielinoties BTEX tvaiku koncentrācijai.
3. EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts ir atkārtojams, un relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa paliek nemainīga arī tad, ja iepriekš veiktais mērījums nav pabeigts (nav sagaidīta kompozīta relaksācija).
4. Sensorefekta datu apstrādei izmantojot PCA ir iespējams secināt, ka EVA-CB ir selektīvs attiecībā uz BTEX koncentrāciju diapozonā no 35 līdz 800 ppm.
5. Noskaidrots, ka benzīnam (ar oktānskaitli 95), pievienojot klāt papildu bezolu vai toluolu, EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts samazinās.
6. Ar gāzu hromotogrāfijas palīdzību noskaidrots, ka EVA-CB (7,75 masas daļas) spēj detektēt dīzeļdegvielas pamatsastāva izmaiņas.
7. Pie 35 °C temperatūras EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts benzīna tvaikos strauji palielinās, kas saistīts ar atsevišķu benzīna sastāvdaļu pastiprinātu iztvaikošanu. Savukārt EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts toluola tvaikos paliek nemainīgs 25 – 45 °C temperatūrā.
8. Izmantojot kompozīta uzklāšanu ar rotācijas metodi, ir iespējams iegūt lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu, šai izmaiņai, atkarībā no rotācijas, ātruma, ir maksimums. Vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu EVA-CB (7,75 masas daļas) ir iespējams iegūt ar 1000 rpm rotācijas ātrumu.
9. Izmantojot maiņspriegumu vai līdzspriegumu kompozītu izgatavošanas laikā, ir iespējams iegūt kompozītus ar elektrovadāmības anizotropiju. Konstatēta arī sensorefekta jutības (relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas) anizotropija. Maiņsprieguma gadījumā iegūti kompozīti ar lielāku sensorefekta jutību salīdzinājumā ar paraugiem, kas iegūti ar iemērķšanas metodes palīdzību.
10. Salīdzinot visus izgatavotos kompozītus, vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu uzrāda paraugi, kas izgatavoti izmantojot rotācijas metodi ar rotācijas ātrumu 1000 rpm.

## 5. IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] M. Knite, I. Klemenok, G. Shakale, V. Teteris, and J. Zicans, “Polyisoprene–carbon nano-composites for application in multifunctional sensors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 434–435, pp. 850–853, May 2007.
- [2] M. Knite, K. Ozols, G. Sakale, and V. Teteris, “Polyisoprene and high structure carbon nanoparticle composite for sensing organic solvent vapours,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 126, no. 1, pp. 209–213, Sep. 2007.
- [3] J. Jian, X. Guo, L. Lin, Q. Cai, J. Cheng, and J. Li, “Gas-sensing characteristics of dielectrophoretically assembled composite film of oxygen plasma-treated SWCNTs and PEDOT/PSS polymer,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 178, pp. 279–288, 2013.
- [4] T. T. Tung *et al.*, “Recent Advances in Sensing Applications of Graphene Assemblies and Their Composites,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 46, pp. 1–57, 2017.
- [5] I. Balberg, “A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 2, pp. 139–143, Feb. 2002.
- [6] “Gaistošie organiskie savienojumi (GOS) | Latvijas statistika,” 2015. [Online]. Available: <http://www.csb.gov.lv/statistikas-temas/termini/gaistosie-organiskie-savienojumi-gos-35507.html>. [Accessed: 15-Sep-2017].
- [7] *Ministru kabineta noteikumi Nr.186, Kārtība, kādā ierobežojama gaistošo organisko savienojumu emisija no iekārtām, kurās izmanto organiskos šķīdinātājus*. likumi.lv, 2013.
- [8] S. M. Taylor *et al.*, “Community Health Effects of a Petroleum Refinery,” *Ecosyst. Heal.*, vol. 3, no. 1, pp. 27–43, Jun. 2008.
- [9] P. Henshaw, J. Nicell, and A. Sikdar, “Parameters for the assessment of odour impacts on communities,” *Atmos. Environ.*, vol. 40, pp. 1016–1029, 2006.
- [10] N. M. Daud, S. R. Sheikh Abdullah, H. Abu Hasan, and Z. Yaakob, “Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 94, pp. 487–508, Mar. 2015.
- [11] L. Yan *et al.*, “Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment,” *DES*, vol. 341, pp. 87–93, 2014.
- [12] Y. Yavuz, A. S. Koparal, and Ü. B. Ögütveren, “Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods,” *DES*, vol. 258, pp. 201–205, 2010.
- [13] L. Capelli, S. Sironi, R. Barczak, M. Il Grande, and R. Del Rosso, “Validation of a method for odor sampling on solid area sources,” *Water Sci. Technol.*, vol. 66, no. 8, p. 1607, Aug. 2012.
- [14] A. H. Bokowa, “The Review of the Odour Legislation,” *Proc. Water Environ. Fed.*, vol. 2010, no. 3, pp. 492–511, Jan. 2010.
- [15] M. Trincavelli, S. Coradeschi, and A. Loutfi, “Odour classification system for continuous monitoring applications,” *Sensors Actuators B*, vol. 139, pp. 265–273, 2009.
- [16] B. Zabiegała, M. Partyka, B. Zygmunt, and J. Namieśnik, “Determination of Volatile Organic Compounds in Indoor Air in the Gdansk Area Using Permeation Passive Samplers,” *Indoor Built Environ.*, vol. 18, no. 6, pp. 492–504, Dec. 2009.

- [17] Text editing: Frank Theakston Cover design: G. Gudmundsson, Ed., *Air Quality Guidelines for Europe Second Edition*, Second. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000.
- [18] N. B. Goodman, A. Steinemann, A. J. Wheeler, P. J. Paevere, M. Cheng, and S. K. Brown, "Volatile organic compounds within indoor environments in Australia," *Build. Environ.*, vol. 122, pp. 116–125, 2017.
- [19] PanReac Applichem ITW Reagents, "Drošības datu lapa - Benzols," 2015. [Online]. Available: [https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A0763\\_lv\\_LV.pdf](https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A0763_lv_LV.pdf).
- [20] PanReac Applichem ITW Reagents, "Drošības datu lapa - Acetons," 2017. [Online]. Available: [https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A2282\\_lv\\_LV.pdf](https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A2282_lv_LV.pdf).
- [21] DUS Neste, "Drošības datu lapa - dīzeļdegviela," 2017. [Online]. Available: [https://www.neste.lv/sites/neste.lv/files/neste\\_13310\\_diesel\\_fuel\\_exportlav\\_ddl\\_scenarijs-clp\\_lv\\_2017jul03\\_1.pdf](https://www.neste.lv/sites/neste.lv/files/neste_13310_diesel_fuel_exportlav_ddl_scenarijs-clp_lv_2017jul03_1.pdf).
- [22] DUS Neste, "Drošības datu lapa - Benzīns 98," 2015. [Online]. Available: [https://www.neste.lv/sites/neste.lv/files/13866\\_Motor\\_gasoline%5BLAV%5D.pdf](https://www.neste.lv/sites/neste.lv/files/13866_Motor_gasoline%5BLAV%5D.pdf).
- [23] P. Carson, C. Mumford, P. Carson, and C. Mumford, *Toxic chemicals*. 2002.
- [24] "Gaisa kvalitāte," *Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs*. [Online]. Available: [https://www.meteo.lv/lapas/noverojumi/gaisa-kvalitate/gaisa-kvalitate\\_ievads?id=1273&nid=468](https://www.meteo.lv/lapas/noverojumi/gaisa-kvalitate/gaisa-kvalitate_ievads?id=1273&nid=468). [Accessed: 19-Sep-2017].
- [25] "Chemical Sampling Information | Toluene | Occupational Safety and Health Administration," *United States department of labor*. [Online]. Available: [https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_272200.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_272200.html). [Accessed: 20-Sep-2017].
- [26] "Chemical Sampling Information | Xylene | Occupational Safety and Health Administration," *United States department of labor*. [Online]. Available: [https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_276400.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_276400.html). [Accessed: 20-Sep-2017].
- [27] B. Szulczyński and J. Gębicki, "Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air," *Environments*, vol. 4, no. 1, p. 21, 2017.
- [28] Z. Cao, W. J. Buttner, and J. R. Stetter, "The properties and applications of amperometric gas sensors," *Electroanalysis*, vol. 4, no. 3, pp. 253–266, Mar. 1992.
- [29] G. Bontempelli, N. Comisso, R. Toniolo, and G. Schiavon, "Electroanalytical sensors for nonconducting media based on electrodes supported on perfluorinated ion-exchange membranes," *Electroanalysis*, vol. 9, no. 6, pp. 433–443, Apr. 1997.
- [30] A. Galdikas, A. Mironas, and A. Šetkus, "Copper-doping level effect on sensitivity and selectivity of tin oxide thin-film gas sensor," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 29–32, Jan. 1995.
- [31] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimanoe, "Oxide Semiconductor Gas Sensors," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 63–75, 2003.
- [32] E. V. Emelin and I. N. Nikolaev, "Sensitivity of mos sensors to hydrogen, hydrogen sulfide, and nitrogen dioxide in different gas atmospheres," *Meas. Tech.*, vol. 49, no. 5,

- pp. 524–528, May 2006.
- [33] A. Berna and Amalia, “Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis,” *Sensors*, vol. 10, no. 12, pp. 3882–3910, Apr. 2010.
  - [34] J. R. Stetter and W. R. Penrose, “Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensor Arrays (Electronic Noses): Past, Present, and Future,” *Sensors Updat.*, vol. 10, no. 1, pp. 189–229, Jan. 2002.
  - [35] A. D. Wilson, “Review of Electronic-nose Technologies and Algorithms to Detect Hazardous Chemicals in the Environment,” *Procedia Technol.*, vol. 1, pp. 453–463, Jan. 2012.
  - [36] P. Boeker, “On ‘Electronic Nose’ methodology,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 204, pp. 2–17, Dec. 2014.
  - [37] M. Castro, B. Kumar, J. F. Feller, Z. Haddi, A. Amari, and B. Bouchikhi, “Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 159, no. 1, pp. 213–219, Nov. 2011.
  - [38] C. Tasaltin and F. Basarir, “Preparation of flexible VOC sensor based on carbon nanotubes and gold nanoparticles,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 194, no. 194, pp. 173–179, Apr. 2014.
  - [39] C. A. Zito, T. M. Perfecto, and D. P. Volanti, “Impact of reduced graphene oxide on the ethanol sensing performance of hollow SnO<sub>2</sub> nanoparticles under humid atmosphere,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 244, pp. 466–474, Jun. 2017.
  - [40] A. Lipatov, A. Varezchnikov, P. Wilson, V. Sysoev, A. Kolmakov, and A. Sinitskii, “Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 12, p. 5426, Jun. 2013.
  - [41] F. Wang, Y. Yang, and T. M. Swager, “Molecular Recognition for High Selectivity in Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistors,” *Angew. Chemie*, vol. 120, no. 44, pp. 8522–8524, Oct. 2008.
  - [42] B. Li *et al.*, “Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers,” *Sensors Actuators B*, vol. 123, pp. 651–660, 2007.
  - [43] J. T. English, B. A. Deore, and M. S. Freund, “Biogenic amine vapour detection using poly(anilineboronic acid) films,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 115, no. 2, pp. 666–671, Jun. 2006.
  - [44] M. Penza, F. Antolini, and M. V. Antisari, “Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 47–59, Jun. 2004.
  - [45] I. Sayago *et al.*, “Surface acoustic wave gas sensors based on polyisobutylene and carbon nanotube composites,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 156, no. 1, pp. 1–5, Aug. 2011.
  - [46] S. Sharma, C. Nirkhe, S. Pethkar, and A. A. Athawale, “Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite.”
  - [47] “A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly(3-methylthiophene),” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 766–771, May 2005.
  - [48] A. A. Athawale, S. V. Bhagwat, and P. P. Katre, “Nanocomposite of Pd–polyaniline as

- a selective methanol sensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 263–267, Mar. 2006.
- [49] S. Rizzo, F. Sannicolò, T. Benincori, G. Schiavon, S. Zecchin, and G. Zotti, “Calix[4]arene-functionalized poly-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']bithiophenes with good recognition ability and selectivity for small organic molecules for application in QCM-based sensors,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 12, pp. 1804–1811, Jun. 2004.
- [50] P. Si, J. Mortensen, A. Komolov, J. Denborg, and P. J. Møller, “Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 223–230, Aug. 2007.
- [51] L. R. Khot, S. Panigrahi, and D. Lin, “Development and evaluation of piezoelectric-polymer thin film sensors for low concentration detection of volatile organic compounds related to food safety applications,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 1–10, Mar. 2011.
- [52] D. J. Wales *et al.*, “An integrated optical Bragg grating refractometer for volatile organic compound detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 232, pp. 595–604, Sep. 2016.
- [53] J. L. Martínez-Hurtado, C. A. B. Davidson, J. Blyth, and C. R. Lowe, “Holographic Detection of Hydrocarbon Gases and Other Volatile Organic Compounds,” *Langmuir*, vol. 26, no. 19, pp. 15694–15699, Oct. 2010.
- [54] P. Nizamidin, A. Yimit, A. Abdurrahman, and K. Itoh, “Formaldehyde gas sensor based on silver-and-yttrium-co doped-lithium iron phosphate thin film optical waveguide,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 176, pp. 460–466, Jan. 2013.
- [55] C. Elosua *et al.*, “Volatile organic compounds optical fiber sensor based on lossy mode resonances,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 173, no. 173, pp. 523–529, Oct. 2012.
- [56] V. C. Elsevier Science (Firm) and D. T. Balogh, *Sensors and actuators. B, Chemical*. Elsevier Science Pub. Co, 2012.
- [57] C. Massie, G. Stewart, G. McGregor, and J. R. Gilchrist, “Design of a portable optical sensor for methane gas detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 113, no. 2, pp. 830–836, Feb. 2006.
- [58] J. Nicolas and A.-C. Romain, “Establishing the limit of detection and the resolution limits of odorous sources in the environment for an array of metal oxide gas sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 99, no. 2–3, pp. 384–392, May 2004.
- [59] J. H. Sohn, N. Hudson, E. Gallagher, M. Dunlop, L. Zeller, and M. Atzeni, “Implementation of an electronic nose for continuous odour monitoring in a poultry shed,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 60–69, Jul. 2008.
- [60] L. Dentoni, L. Capelli, S. Sironi, R. Del Rosso, S. Zanetti, and M. Della Torre, “Development of an electronic nose for environmental odour monitoring,” *Sensors (Basel)*, vol. 12, no. 11, pp. 14363–81, Oct. 2012.
- [61] S. K. Kumar, M. Castro, I. Pillin, J. F. Feller, S. Thomas, and Y. Grohens, “Simple technique for the simultaneous determination of solvent diffusion coefficient in polymer by Quantum Resistive Sensors and FT-IR spectroscopy,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 24, no. 5, pp. 487–494, May 2013.
- [62] N. Jović, D. Dudić, A. Montone, M. V. Antisari, M. Mitrić, and V. Djoković,



- “Temperature dependence of the electrical conductivity of epoxy/expanded graphite nanosheet composites,” *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 10, pp. 846–849, May 2008.
- [63] G. R. Ruschau, S. Yoshikawa, and R. E. Newnham, “Resistivities of conductive composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 3, pp. 953–959, 1992.
- [64] W. Weng, G. Chen, and D. Wu, “Transport properties of electrically conducting nylon 6/foiled graphite nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 16, pp. 6250–6257, Jul. 2005.
- [65] Z. Wu, Z. Z. Zhang, K. Chang, and F. M. Peeters, “Quantum tunneling through graphene nanorings,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 18, p. 185201, 2010.
- [66] W. Zheng, X. Lu, and S. C. Wong, “Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 5, pp. 2781–2788, Mar. 2004.
- [67] H. Ishikawa, S. Fudetani, and M. Hirohashi, “Mechanical properties of thin films measured by nanoindenters,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 178, no. 1–4, pp. 56–62, Jul. 2001.
- [68] B. Kracke and B. Damaschke, “Measurement of nanohardness and nanoelasticity of thin gold films with scanning force microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 3, p. 361, Jul. 2000.
- [69] L. Cai, H. Tabata, and T. Kawai, “Self-assembled DNA networks and their electrical conductivity,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 19, p. 3105, Nov. 2000.
- [70] G. B. M. Fiege, A. Altes, R. Heiderhoff, and L. J. Balk, “Quantitative thermal conductivity measurements with nanometre resolution,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. L13–L17, Mar. 1999.
- [71] F. Ruiz, W. D. Sun, F. H. Pollak, and C. Venkatraman, “Determination of the thermal conductivity of diamond-like nanocomposite films using a scanning thermal microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 13, p. 1802, Sep. 1998.
- [72] Y. S. Kim, “Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 410–417, Mar. 2006.
- [73] Y. S. Kim, “Fabrication of carbon black–polymer composite sensors using a position-selective and thickness-controlled electrospray method,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 147, no. 1, pp. 137–144, May 2010.
- [74] A. Tager, *Physical chemistry of polymers*. Moscow: Mir publishers, 1972.
- [75] W. Zeng, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and Q. Zheng, “Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 124, no. 1, pp. 118–126, Jun. 2007.
- [76] M. Kalniņš, *Polimēru fizikālā ķīmija*. Rīga: Zvaigzne, 1988.
- [77] S. Stepina, “Maģistra darbs: DEGVIELAS DETEKTĒŠANA AR INOVATĪVIEM POLIMĒRA – NA NOSTRUKTURĒTA OGLEKĻA KOMPOZĪTMATERIĀLIEM,” Rīgas Tehniskā universitāte, 2014.
- [78] Y. S. Kim *et al.*, “Portable electronic nose system based on the carbon black–polymer composite sensor array,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1–2, pp. 285–291, Jul. 2005.

- [79] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/polymer nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 1, pp. 6515–6530, 2010.
- [80] A. M. Henderson, "Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–38, 1993.
- [81] T. D. Z. A. S.B. Yamaki, E.A. Prado 1, "Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 9, pp. 1811–1826, 2002.
- [82] J. E. Martin-Alfonso and J. M. Franco, "Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/sunflower vegetable oil polymer gels: Influence of vinyl acetate content," *Polym. Test.*, vol. 37, pp. 78–85, 2014.
- [83] Michael De Volder, "Overview of Carbon Nanoparticles," *NanoManufacturing*. [Online]. Available: <https://www.nanomanufacturing.eng.cam.ac.uk/Background>. [Accessed: 03-May-2018].
- [84] C. Cha, S. R. Shin, N. Annabi, M. R. Dokmeci, and A. Khademhosseini, "Carbon-Based Nanomaterials: Multifunctional Materials for Biomedical Engineering," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2891–2897, Apr. 2013.
- [85] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, "Carbon-based electronics," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 10, pp. 605–615, Oct. 2007.
- [86] T. Dürkop, S. A. Getty, and Enrique Cobas, and M. S. Fuhrer\*, "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes," 2003.
- [87] H. Wang *et al.*, "High-Performance Field Effect Transistors from Solution Processed Carbon Nanotubes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6659–6664, Nov. 2010.
- [88] M. Mittendorff *et al.*, "Anisotropy of Excitation and Relaxation of Photogenerated Charge Carriers in Graphene," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 1504–1507, Mar. 2014.
- [89] B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, and J. Chen, "Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications," *Nano Today*, vol. 6, no. 1, pp. 75–90, Feb. 2011.
- [90] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, "The role of graphene for electrochemical energy storage," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 271–279, Mar. 2015.
- [91] S. Won *et al.*, "A graphene meta-interface for enhancing the stretchability of brittle oxide layers," *Nanoscale*, vol. 8, no. 9, pp. 4961–4968, Feb. 2016.
- [92] J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, "Materials and mechanics for stretchable electronics.," *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–7, Mar. 2010.
- [93] N. Stutzmann, R. H. Friend, H. Sirringhaus, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya, "Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect Transistors," *Science (80-. )*, vol. 299, no. 5614, pp. 1881–1884, Mar. 2003.
- [94] D. J. Lipomi *et al.*, "Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 12, pp. 788–792, Dec. 2011.
- [95] S. Park, M. Vosguerichian, and Z. Bao, "A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics," *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, p. 1727, Feb. 2013.
- [96] S. H. Chae *et al.*, "Transferred wrinkled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for highly stretchable and transparent

- graphene-carbon nanotube transistors,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 403–409, May 2013.
- [97] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, “The properties and applications of nanodiamonds,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 11–23, Jan. 2012.
- [98] M. Bao, C. Zhang, D. Lahiri, and A. Agarwal, “The Tribological Behavior of Plasma-Sprayed Al-Si Composite Coatings Reinforced with Nanodiamond,” *JOM*, vol. 64, no. 6, pp. 702–708, Jun. 2012.
- [99] M. Koizumi, “Nanodiamond composite plating layers and their tribological properties,” *Toraibarojisuto/Journal Japanese Soc. Tribol.*, vol. 56, no. 10, pp. 621–626, 2011.
- [100] J.-Y. Lee and D.-S. Lim, “Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, pp. 534–538, Nov. 2004.
- [101] V. Choudhary and A. Gupta, “Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites,” in *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, InTech, 2011.
- [102] D. Hongjie, “Carbon nanotubes: Synthesis, Integration and Properties,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1035–1044, 2002.
- [103] D. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, *Carbon black Science and technology*. New York: MARCEL DEKKER, 1993.
- [104] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, and S. Duber, “Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information,” *Carbon N. Y.*, vol. 84, pp. 479–490, 2015.
- [105] A. Oberlin, “Carbonization and graphitization,” *Carbon N. Y.*, vol. 22, no. 6, pp. 521–541, Jan. 1984.
- [106] J. J. Freeman, *Chemistry and physics of carbon*, vol. 21. Wiley-Blackwell, 1989.
- [107] T. W. Zerda, W. Xu, H. Yang, and M. Gerspacher, “The Effects of Heating and Cooling Rates on the Structure of Carbon Black Particles,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 71, no. 1, pp. 26–37, Mar. 1998.
- [108] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban, and IUCr, “A test object and criteria for high resolution electron microscopy,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–19, Apr. 1968.
- [109] G. Kaye, “Structural changes in heat treated carbon blacks,” *Carbon N. Y.*, vol. 2, no. 4, pp. 413–419, Apr. 1965.
- [110] C. O. Oriakhi, “Nano Sandwiches,” *Chem. Br.*, vol. 34, pp. 59–62, 1998.
- [111] D. K. Patel and S. Banerjee, “A comparative study of effects on characteristic properties of FRP composites when exposed to distilled water, NaCl- water solution and sea water separately,” 2008.
- [112] Y. S. Kim, “Influence of carbon black content and film thickness on vapor detection properties of polyvinylpyrrolidone composite sensors,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 10–15, Jan. 2010.
- [113] P.-C. Ma *et al.*, “Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1090–6, May 2009.
- [114] V. . Roldughin and V. . Vysotskii, “Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 39, no. 2–4, pp.

- 81–100, Nov. 2000.
- [115] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. Taylor & Francis, 1992.
  - [116] M. Knite and A. Linarts, “Polymer/Nanographite Composites for Mechanical Impact Sensing,” in *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics*, K.K. Sadasivuni et al., Ed. Springer International Publishing Switzerland, 2015, pp. 223–252.
  - [117] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka, and J. Kaupuzs, “Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 110, no. 1–3, pp. 142–149, Feb. 2004.
  - [118] B. Zhang, R. W. Fu, M. Q. Zhang, X. M. Dong, P. L. Lan, and J. S. Qiu, “Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 109, no. 2, pp. 323–328, Sep. 2005.
  - [119] A. Carrillo, I. R. Martín-Domínguez, D. Glossman, and A. Márquez, “Study of the effect of solvent induced swelling on the resistivity of butadiene based elastomers filled with carbon particles: Part I. Elucidating second order effects,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 119, no. 1, pp. 157–168, Mar. 2005.
  - [120] S. Stepina, G. Sakale, and M. Knite, “Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite composite as chemical vapour sensor,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 012017, pp. 1–5.
  - [121] D. Vollath, *Nanomaterials : an introduction to synthesis, properties and application*. Wiley-VCH, 2008.
  - [122] Z.-M. Dang et al., “Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 1, pp. 28–35, Dec. 2011.
  - [123] G. Sakale, *Promocijas darbs “Polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītu izstrāde un to īpašību izpēte pielietojumam ķīmiskajos sensoros.”* Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte, 2012.
  - [124] I. BALBERG, D. AZULAY, D. TOKER, and O. MILLO, “PERCOLATION AND TUNNELING IN COMPOSITE MATERIALS,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 18, no. 15, pp. 2091–2121, Jun. 2004.
  - [125] A. Nabok, *Organic and inorganic nanostructures*. 2005 ARTECH HOUSE, INC.
  - [126] J. G. Simmons, “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1793–1803, Jun. 1963.
  - [127] X.-W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng, and X.-S. Yi, “Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 21, pp. 2739–2749, Nov. 2000.
  - [128] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka, and J. Kaupuzs, “Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 110, no. 1–3, pp. 142–149, Feb. 2004.
  - [129] G. Lee, G. Yang, A. Cho, J. W. Han, and J. Kim, “Defect-engineered graphene chemical sensors with ultrahigh sensitivity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 14198–

- 14204, 2016.
- [130] G. Sakale, M. Knite, V. Teteris, V. Tupureina, S. Stepina, and E. Liepa, "The investigation of sensing mechanism of ethanol vapour in polymer-nanostructured carbon composite," *Cent. Eur. J. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 307–312, Nov. 2010.
  - [131] M. Mittal and A. Kumar, "Carbon Nanotube (CNT) Gas Sensors for Emissions from Fossil Fuel Burning," *Sensors Actuators B Chem.*, May 2014.
  - [132] A. R. V. Benvenho, R. W. C. Li, and J. Gruber, "Polymeric electronic gas sensor for determining alcohol content in automotive fuels," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 136, no. 1, pp. 173–176, Feb. 2009.
  - [133] "Fuels from crude oil." [Online]. Available: [http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/aqa\\_pre\\_2011/rocks/fuelsrev1.shtml](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/aqa_pre_2011/rocks/fuelsrev1.shtml).
  - [134] "Fractional distillation of crude oil." [Online]. Available: [http://www.science-resources.co.uk/KS3/Chemistry/Chemical\\_Reactions/Hydrocarbons/Distillation.htm#sthash.F0aC6vx4.DKwfNQcP.dpbs](http://www.science-resources.co.uk/KS3/Chemistry/Chemical_Reactions/Hydrocarbons/Distillation.htm#sthash.F0aC6vx4.DKwfNQcP.dpbs).
  - [135] "ASTM D975 - 14." [Online]. Available: [http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE\\_PAGES/D975.htm](http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/D975.htm).
  - [136] "The chemistry of biodiesel." [Online]. Available: <http://www.goshen.edu/chemistry/biodiesel/chemistry-of/>.
  - [137] *Noteikumi par benzīna un dīdegvielas atbilstības novērtēšanu*. Latvija: likumi.lv, 2014.
  - [138] "GasAlertMicro 5 PID Multi gas detector." [Online]. Available: <http://www.wessexpower.co.uk/manufacturers/bwtechnologies/multigas/?id=185&spec>.
  - [139] "PGas-21 fuel gas leak detector." .
  - [140] "PGas-23 portable explosive gas detector & fuel gas detector." [Online]. Available: [http://www.alibaba.com/product-detail/PGas-23-Portable-Explosive-Gas-Detector\\_518220752.html](http://www.alibaba.com/product-detail/PGas-23-Portable-Explosive-Gas-Detector_518220752.html).
  - [141] H. G. Wichmann, *Electrically conductive polymer nanocomposite matrix systems with loa and health monitoring capabilities*. Hamburg: Technical university if Hamburg, 2009.
  - [142] P. J. F. Harris, "New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 235–253, Oct. 2005.
  - [143] V. Choudhary and A. Gupta, "Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites," in *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, .
  - [144] Heraeus Sensor Technology GmbH, "Мульти-сенсорная платформа," 2009. [Online]. Available: [http://www.sensorica.ru/pdf/msp\\_632\\_ru.pdf](http://www.sensorica.ru/pdf/msp_632_ru.pdf). [Accessed: 01-Dec-2017].
  - [145] S. Stepina, A. Berzina, G. Sakale, and M. Knite, "BTEX detection with composites of ethylenevinyl acetate and nanostructured carbon," *Beilstein J. Nanotechnol*, vol. 8, pp. 982–988, 2017.
  - [146] R. A. Johnson and Dean W. Wichern, *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 6th ed. New Jersey: Pearson Education, Inc., 2008.
  - [147] A. Berzina, V. Tupureina, I. Klemenoks, and M. Knite, "A Method for Dispersion

- Degree Characterization Using Electro Conductive Mode of Atomic Force Microscopy,” *Procedia Comput. Sci.*, vol. 104, pp. 338–345, Jan. 2017.
- [148] S. Stepina, “Bakalaura darbs: KOMPOZĪTMATERIĀLA REAĢĒTSPĒJA UZ ĶĪMISKIEM,” 2012.
- [149] “Chemical Sampling Information | Nitrogen Dioxide | Occupational Safety and Health Administration,” *United States department of labor*. [Online]. Available: [https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_257400.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_257400.html). [Accessed: 19-Sep-2017].
- [150] “Chemical Sampling Information | Sulfur Dioxide | Occupational Safety and Health Administration,” *United States department of labor*. [Online]. Available: [https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_268500.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_268500.html). [Accessed: 19-Sep-2017].
- [151] “Chemical Sampling Information | Ozone | Occupational Safety and Health Administration,” *United States department of labor*. [Online]. Available: [https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_259300.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_259300.html). [Accessed: 19-Sep-2017].

## 6. AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. No visiem izgatavotajiem EVA un dažādu oglekļa alotropu kompozītiem vislielākā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa piemīt EVA-CB (etilēna un vinilacetāta kopolimēra un nanostrukturētu oglekļa kvēpu kompozīts), un tas skaidrojams ar oglekļa kvēpu lielāku kustīgumu un viendabīgāku dispersiju matricā salīdzinājumā ar oglekļa nanocaurulītēm.
2. Oglekļa kvēpu dispersijas un sakārtošanās pakāpe polimēra matricā ievērojami ietekmē P-NOK sensorefektu, kas ir pierādīts pielietojot dažādas izgatavošanas metodes.
3. EVA-CB uzrāda atšķirīgu sensorefektu dažādu gaistošo organisko savienojumu tvaikiem. Apstrādājot iegūtos sensorefekta datus ar principiālo komponentu analīzi, ir iespējams novērtēt EVA-CB sensorefekta selektivitāti.
4. Salīdzinot ar gāzu hromatogrāfijas rezultātiem, pierādīts, ka ar EVA un nanostrukturēta oglekļa kvēpu kompozīta sensora eksperimentālajām izstrādnēm ir iespējams izšķirt dažādus dīzeļdegvielas tvaikus atkarībā no to ķīmiskā sastāva.

## 7. DARBA APROBĀCIJA

### Projekti un programmas:

1. Iegūts RTU Doktorantūras pētniecības grants (Iegūts no 2015. gada 1. decembra līdz 2016. gada 30. novembrim)
2. Valsts pētījumu programma IMIS2 - Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas. Projekts Nr. 3 Nanokompozītu materiāli
3. ESF projekts C1756: Inovatīvu funkcionālo materiālu un nanomateriālu izstrāde izmantošanai vidi kontrolējošās tehnoloģijās
4. Valsts programma V7632.2 „Inovatīvu daudzfunkcionālu materiālu, signālapstrādes un informātikas tehnoloģiju izstrāde konkurētspējīgiem zinātņu ietilpīgiem produktiem” projekta Nr.3 „Nanostrukturēti modifikatorus saturoši pašarmēti polimēru kompozīti un to tehnoloģiju izstrāde pielietojumiem inteliģentajos materiālos un ierīcēs” sadaļa: „Fizikāli aktīvi nanostrukturēti polimēru kompozīti un to tehnoloģiju izstrāde”

### Rezultāti publicēti sekojošās publikācijās:

1. Sakale, G., Knite, M., Teteris, V., Tupureina, V., Stepina, S., Liepa, E. The investigation of sensing mechanism of ethanol vapour in polymer-nanostructured carbon composite. *Central European Journal of Physics*, 2011 V9 N2, 307-312. (SCOPUS; Web of Science)
2. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M.. Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite composite as chemical vapour sensor, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013, 49, doi:10.1088/1757-899X/49/1/012017 (SCOPUS; Web of Science)
3. Stepina S., Šakale G., Knite M. Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Nanographite Hybrid Composite as Innovative Material for Chemical Vapour Sensing. *Advanced Research Materials*, 2015, 1117, pp 179-182
4. Stepina, S., Bērziņa, A., Šakale, G., Knite, M. BTEX Detection with Composites of Ethylenevinyl Acetate and Nanostructured Carbon. *Beilstein Journal of Nanotechnologies*, 2017, Vol.8, pp.982-988. ISSN 2190-4286. Available from: doi:10.3762/bjnano.8.100 (SCOPUS; Web of Science)
5. Sakale, G., Knite, M., Novada, M., Liepa, E., Stepina, S. Atmosphere control by chemoresistive polymer composites, *Proc. of 8th International Conference on informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2011)*; Noordwijkerhout, The Netherlands, July 28-31, 2011, 370-375. (SCOPUS; Web of Science)
6. Stepina, S., Sakale, G., Vlasenko, I., Knite, M., Polymer-nanostructured carbone composite for fuel detecting. *Human. Environment. Technologies. Proceedings of the 18th Student International Scientific Practical Conference*, Latvia, Rēzekne, April 23, 2014, pp 332-339, ISBN 978-9984-44-153-5

### Recenzētas konferenču tēzes:

1. S. Stepina, E. Liepa, G. Šakale, M. Knite, V. Tupureina. Etanola tvaiku sensormateriāla izstrāde uz polimēra nanostrukturēta oglekļa kompozīta bāzes. 51. RTU studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiālos, Rīga, Latvija, Aprīlis, 2010, 189 lpp.



2. Sakale, G., Stepina, S., Tupureina, V., Knite, M. Evaluation of polymer-nanostructured carbon composites response to chemical stimuli, Abstracts of International Conference "Functional materials and nanotechnologies 2011", Riga, Latvia, April 5-8, 2011, 200 lpp.
3. S. Stepina, G. Šakale, M. Knite Polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriāla reaģētspēja ar ķīmiskiem tvaikiem, 52. RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli, Latvija, Rīga, 28.-29. aprīlis, 2011, 232. lpp.
4. Sakale, G., Knite, M., Novada, M., Liepa, E., Stepina, S. Atmosphere control by chemoresistive polymer composites. In Abstracts of 8th International Conference on informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2011); Noordwijkerhout, The Netherlands, July 28-31, 2011, 52 lpp.
5. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M., Tupureina, V. Evaluation of polymer – nanostructured carbon composites response to chemical stimuli. In Abstracts of 52nd Int. Scientific Conference of Riga Technical University; Riga, Latvia, October 13-15, 2011, 89 lpp.
6. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M., Tupureina, V. Evaluation of polymer-nanostructured carbon composites response to chemical stimuli, Abstracts of International Conference "Functional materials and nanotechnologies 2012", Riga, Latvia, April 17-20, 2012, 265 lpp
7. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite composite as chemical vapour sensor, International conference „Functional materials and nanotechnologies”, 2013, Tartu, Estonia, PO-24
8. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Ethylene vinylacetate – nanostructured carbon composite for different vapour sensing, RTU 54 international scientific conference, 2013, Riga, Latvia, p53
9. S. Stepina, G. Šakale, M. Knite, Degvielas detektēšana ar inovatīvu polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriālu, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts 30. zinātniskās konferences tēzes, 2014. gada 19. – 21. Februāris, 49 lpp
10. Stepina S., Šakale G., Knite M. Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Nanographite Hybrid Composite as Innovative Material for Chemical Vapour Sensing. No: The 13th International Conference on Global Research and Education "Inter Academia 2014" : Digest, Latvija, Rīga, 10.- 12. septembris, 2014. Riga: Riga Technical University, 2014, 196.-197.lpp. ISBN 978-9934-10-583-8.
11. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Detecting VOC with Diferent Polymer-Nanostructured Carbon Composites, Abstracts of Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies, September 29 – October 2, Riga, 2014, p319 ISBN 978-9984-45-875-5.
12. Sakale, G., Knite, M., Stepina, S., Liepa, E., Sergejeva, S. Volatile organic compound detection by polymer-nanostructured carbon composite. COST Action TD1105 EuNetAir International Meeting on New Sensing Technologies and Modelling for Air-Pollution Monitoring, Institute for Environment and Development - IDAD, Aveiro, 14-15 October 2014.

13. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite particle composite as VOC sensor. COST Action TD1105 EuNetAir booklet, Third international action workshop: New Trends and Challenges for Air Quality Control, Riga, Latvia, 26 - 27 March 2015, 74-75p. Available online:  
[http://www.eunetair.it/cost/workshops/docRiga/RIGA\\_BOOKLET-OF-ABSTRACTS.pdf](http://www.eunetair.it/cost/workshops/docRiga/RIGA_BOOKLET-OF-ABSTRACTS.pdf)
14. Sakale, G., Knite, M., Stepina, S., Guzlina, S., Klemenoks, I. Challenges performing outdoor air pollution monitoring with polymer nanocomposites. COST Action TD1105 EuNetAir Linköping 3-5 June 2015. Available online:  
[http://www.eunetair.it/cost/meetings/DocLinköping/BOOKLET\\_WG-MC-MEETING\\_LINKÖPING\\_V1.pdf](http://www.eunetair.it/cost/meetings/DocLinköping/BOOKLET_WG-MC-MEETING_LINKÖPING_V1.pdf)
15. Santa Stepina, Gita Sakale, Maris Knite, Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite particle composite as VOC vapour sensor. Available online:  
[http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/03/Abstract\\_Stepina.pdf](http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/03/Abstract_Stepina.pdf)  
EuroNanoForum 2015, 10-12 June, Riga, Latvia
16. Maris Knite, Gita Sakale, Kaspars Ozols, Artis Linarts, Santa Stepina, Velta Tupureina, Raimonds Orlovs, Sandra Guzlina, Valdis Teteris, Jānis Barloti, Innovative Polymer/Nanographite composites for sensor applications. Available online:  
[http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/05/ENF-15\\_Abstract\\_Maris-Knite.pdf](http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/05/ENF-15_Abstract_Maris-Knite.pdf) EuroNanoForum 2015, 10-12 June, Riga, Latvia
17. Santa Stepina, Gita Sakale, Maris Knite. Temperature influence on chemical sensor-effect of polymer nanostructured carbon composites. Baltic Polymer Symposium Programme and proceedings, 2015, Sigulda, Latvia, September 16-18, p43
18. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Ethylene Vinylacetate Copolymer and Nanostructured Carbon Composite for Organic Solvent Vapour Detection, Abstracts of RIGA Technical University 56th International Scientific Conference, October 14-16, 2015, Riga, Latvia, p.48.
19. Knite, M., Tupureina, V., Ozols, K., Linarts, A., Stepina, S., Stalte, I., Orlovs, R. IMPACT OF ELECTRICAL FIELD ON PROCESSING OF POLYMER/HIGHLY STRUCTURED CARBON BLACK COMPOSITES AND THEIR PROPERTIES, Riga Technical University 56th International Scientific Conference PROGRAMME, October 14-16, 2015, Riga, Latvia, p.110.
20. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Benzene and toluene influence on polymer-nanostructured carbon composite sensor effect in gasoline vapours, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Abstracts of the 32nd Scientific Conference, February 17 – 19, 2016 Riga p.59.
21. Santa Stepina, Gita Sakale, Maris Knite, Benzene and its derivatives detection with ethylene vinyl acetate – nanostructured carbon composite, Abstracts of EMRS Spring meeting 2016, May 2-6, 2016, Lille, France, X.PI.42
22. Santa Stepina, Gita Sakale, Astrida Berzina, Maris Knite, Polymer/nanostructured carbon composite characterization for usage as VOC vapour sensor, Book of Abstracts

- International conference Functional Materials and Nanotechnologies 2017, Tartu, Estonia in April, 24 – 27, 2017, p.128
23. Stepina, S., Šakale, G., Vlasenko, I., Vecstaudža, J., Knite, M. *Polymer/carbon nanostructure composites quantum chemo-resistive sensor material elaboration for diesel fuel vapour detection*. Abstracts of Frontiers in polymer science 2017, May 17-19, 2017, Seville, Spain, P2.099. Available from:  
<http://elsevier.conference-services.net/secureProgramme.asp?conferenceID=4100&uID=798094>.
24. Santa Stepina, Gita Šakale, Māris Knite Rotācijas pārklāšanas metodes ātruma ietekme uz kvantu pretestības ķīmiskā sensora īpašībām. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta 34. zinātniskās konferences tēzes, 20.-22. februāris, 2018, Rīga, Latvija, 59. lpp

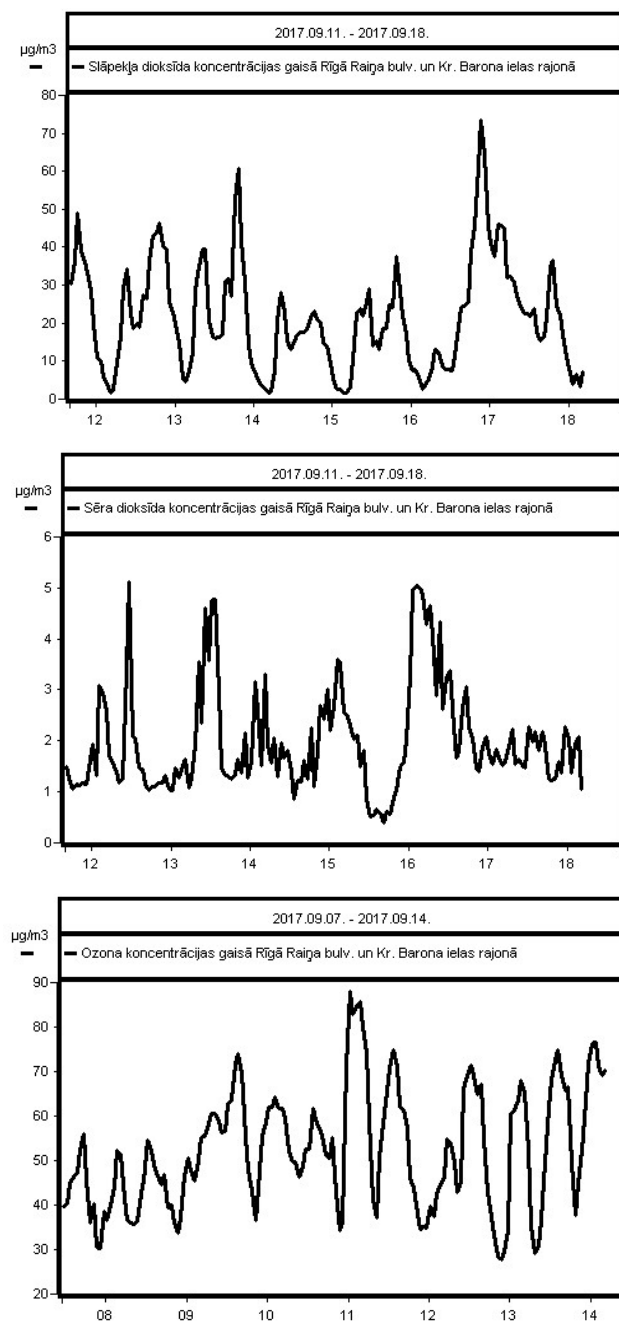
## **PIELIKUMI**

## 1. Pielikums

Gaisā esošos piesārņojumus var iedalīt vairākās grupās [23]:

- Kairinātāji – iedala primārajos un sekundārajos kairinātājos. Primārie kairinātāji (tvaiki, gāzes, miglas) iedarbojas uz augšējiem (sēra dioksīds, ūdeņraža hlorīds, formaldehīds) un apakšējiem elpceļiem (fluors, hlors, ozons), un ādu (organiskās un neorganiskās skābes, organiskās bāzes un organiskie šķīdinātāji). Sekundārie kairinātāji (putekļi) iedarbojas gan uz ādu, gan elpceļiem (skābes, sāļi, u.c.)
- Asfiksanti (smacējošās vielas) – iedala vienkāršā un toksiskā anoksijā (skābekļa trūkums). Vienkāršu anoksiju var izraisīt oglekļa dioksīds, metāns vai slāpeklis, bet toksisku anoksiju var izraisīt oglekļa monoksīds, nitrīti vai ūdeņraža cianīds.
- Anestētiķi un narkotikas – izpaužas kā vienkārša anestēzija ar nomācošu iedarbību uz centrālo nervu sistēmu. Šajā kategorijā atrodas tādas vielas kā acetilēns, olefīni, ēteris, parafīni, alifātiskie ketoni, alifātiskie spirti un esteri.
- Sistemātiskās indes – vielas, kas rada savainojumu citā vietā, nevis saskares vietā. Ietekmē asinsrades un iekšējos orgānus kopumā, kā arī nervu sistēmu. Pie sistemātiskām indēm pieder benzols, fenols, metanols, svins, arsēns, merkūrijs un selēnu saturošas vielas.
- Kancerogēnie – vēzi izraisošās vielas iedarbojas uz ādu, elpošanas sistēmu, urīnpūsli, aknām, deguna kanāliem un kaulu smadzenēm. Pie šīm vielām pieder iprīts, benzols, vinilhlorīda monomērs, policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži un akmeņogļu piķa putekļi.
- Inertās vielas – gāzes: argons, metāns, ūdeņradis, slāpeklis, hēlijs. Daļiņas: cements un kalcija karbonāts.

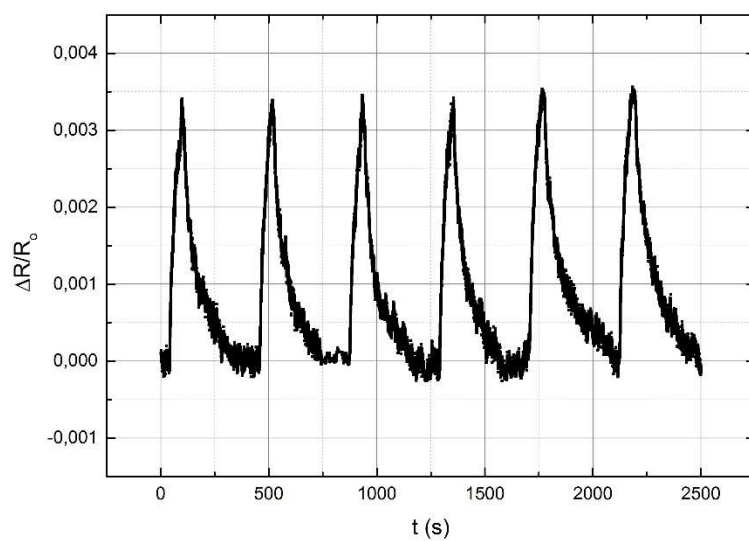
Tāpat šajās stacijās nosaka arī cieto daļiņu koncentrāciju gaisā. 8.1. attēlā var redzēt slāpekļa dioksīda, ozona un sēra dioksīda koncentrāciju gaisā 2017. gada septembra mēnesī novērojumu stacijā Rīgā Raiņa bulvārī, kas iegūta no [24] operatīvās gaisa kvalitātes informācijas. Slāpekļa dioksīda koncentrācija gaisā no 11. septembra līdz 18. septembrim nepārsniedz  $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\sim 0,42$  ppm). Noteiktais atļautais PEL slāpekļa dioksīdam ir 5 ppm jeb  $9\text{ mg}/\text{m}^3$  [149], kas nozīmē, ka šajā laika posmā slāpekļa dioksīds ir bijis krietni zem PEL koncentrācijas. Sēra dioksīda koncentrācija gaisā no 11. septembra līdz 18. septembrim nepārsniedz  $6\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\sim 0,002$  ppm). Noteiktais atļautais PEL sēra dioksīdam ir 5 ppm jeb  $13\text{ mg}/\text{m}^3$  [150]. Tāpat arī nosaka ozona koncentrāciju gaisā, kura no 7. septembra līdz 14. septembrim nav pārsniegusi  $90\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\sim 0,046$  ppm), kur PEL ir 0,1 ppm jeb  $0,2\text{ mg}/\text{m}^3$  [151].



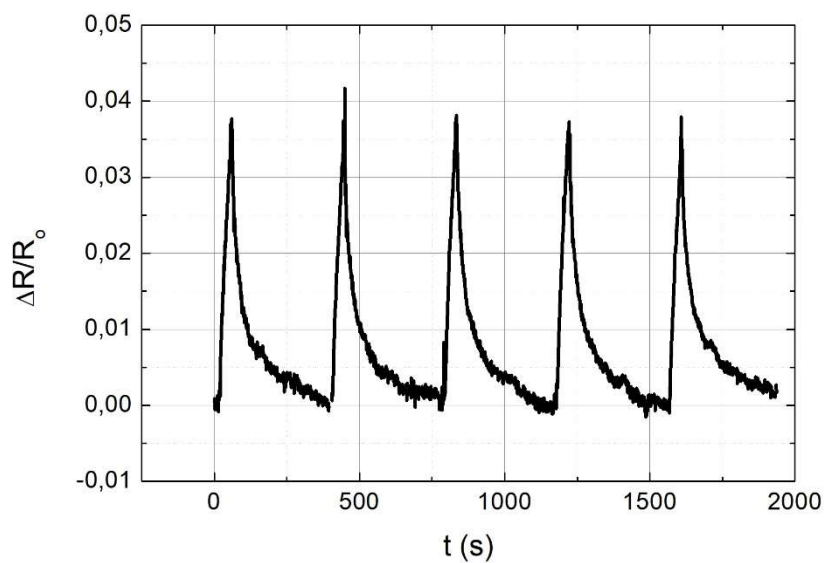
8.1. att. Slāpekļa dioksīda, sēra dioksīda un ozona koncentrācijas gaisa kvalitātes novērojumu stacijā Raiņa bulvārī 2017. gada septembrī [24]

## 2. Pielikums

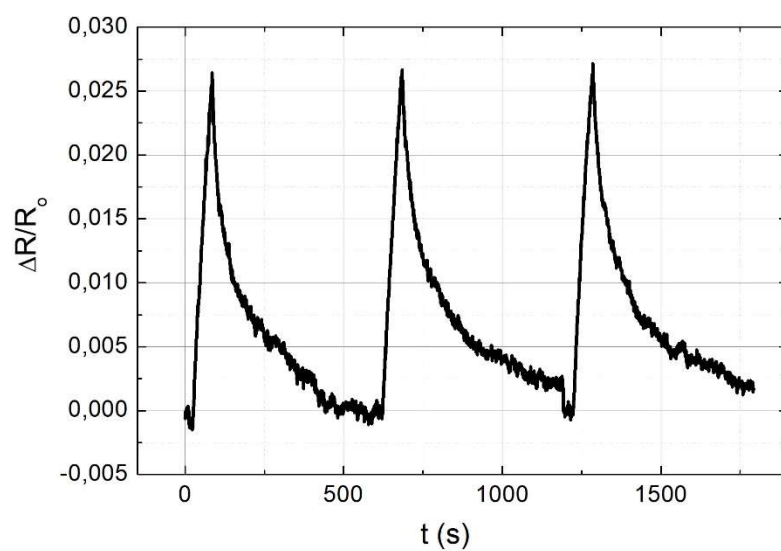
Atkārtojamības mērījumi benzolam, etilbenzola un m-ksilolam.



8.2. att. EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa benzola (400 ppm) tvaikos 60 sekundēs.



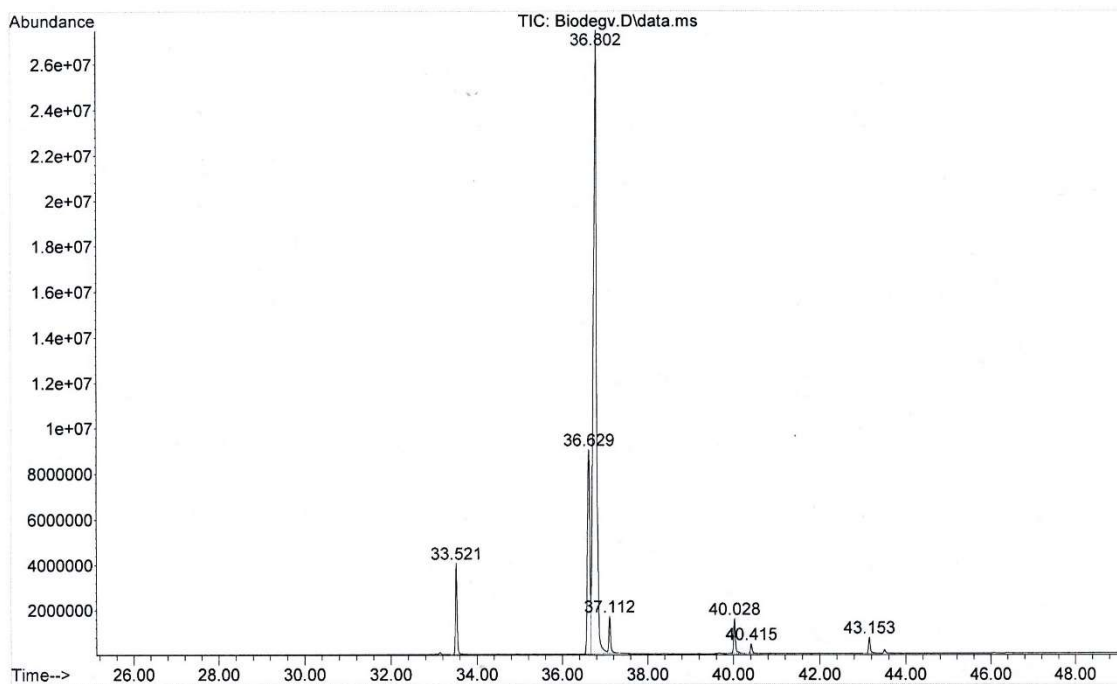
8.3. att. EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa etilbenzola (400 ppm) tvaikos 60 sekundēs.



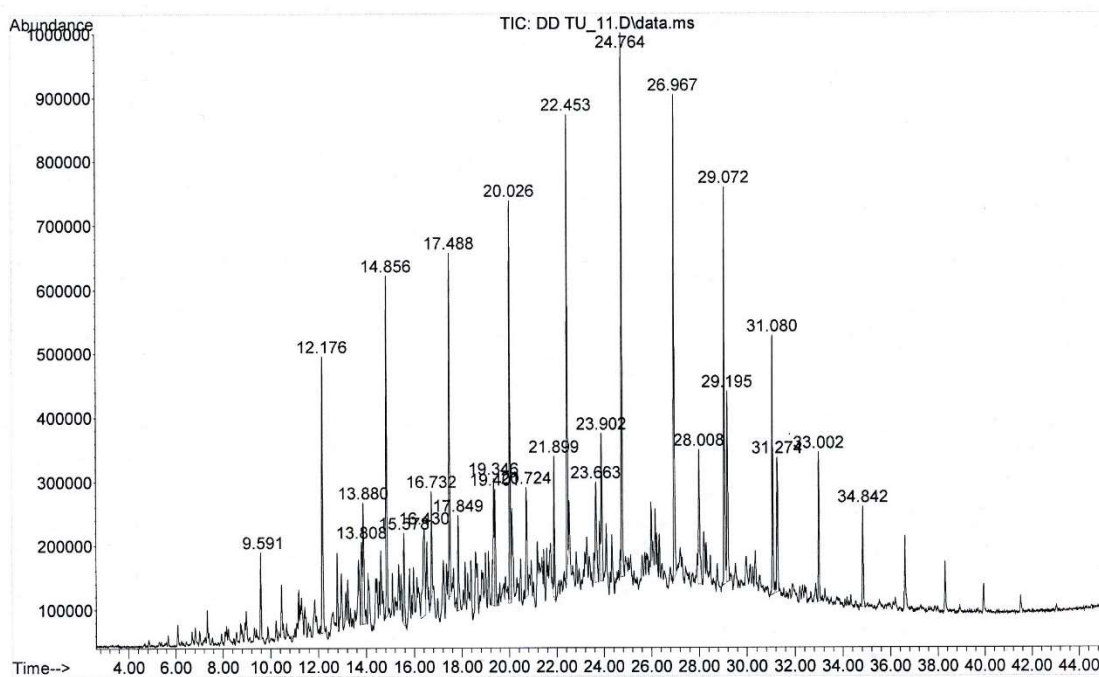
8.4. att. EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa m-ksilola (400 ppm) tvaikos 60 sekundēs.



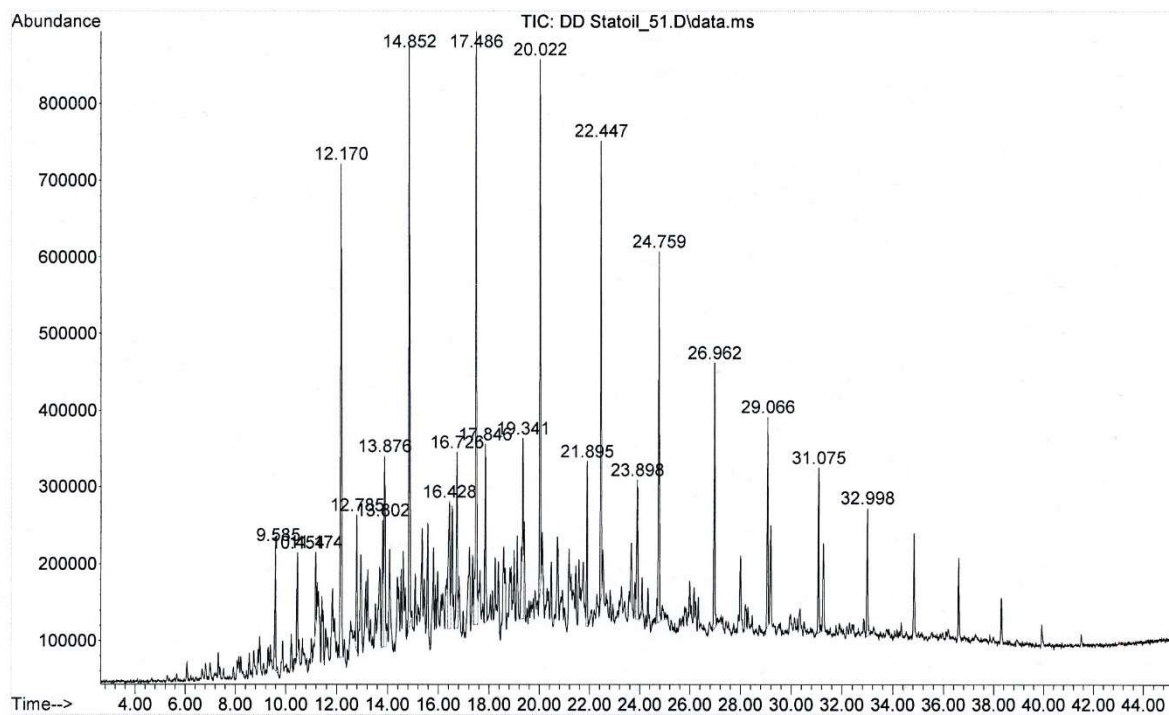
### 3. Pielikums



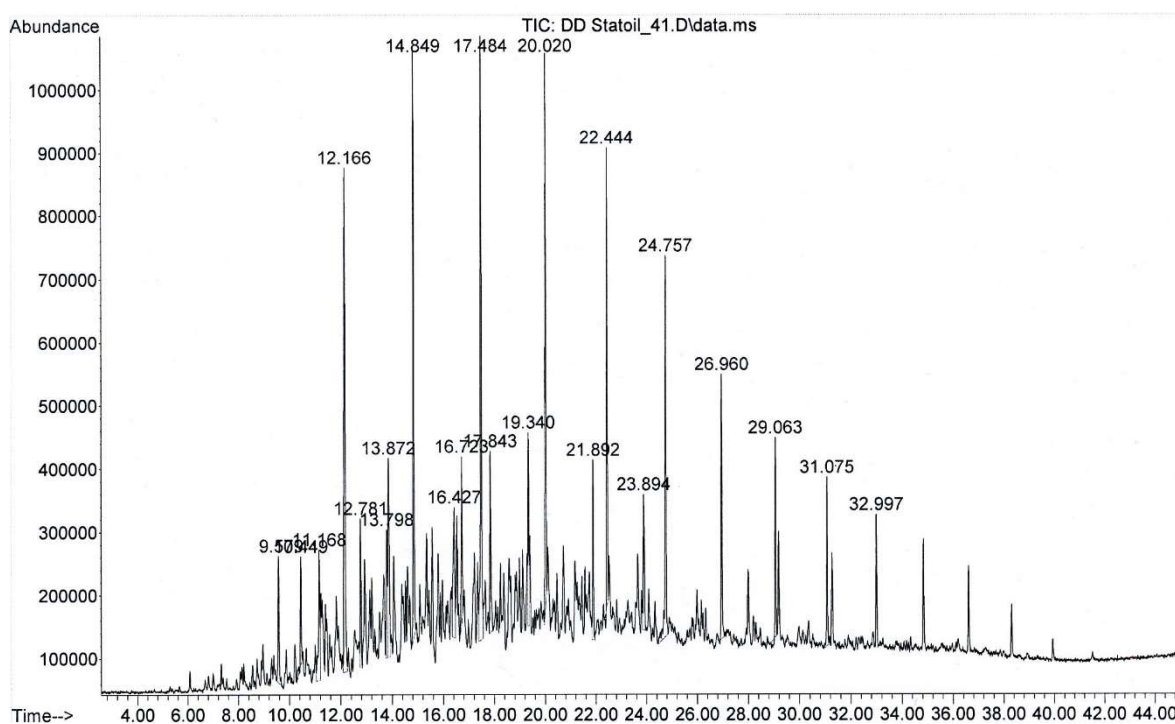
8.5. att. Gāzu hromatogramma tīram biodīzeļa paraugam Nr. 7.



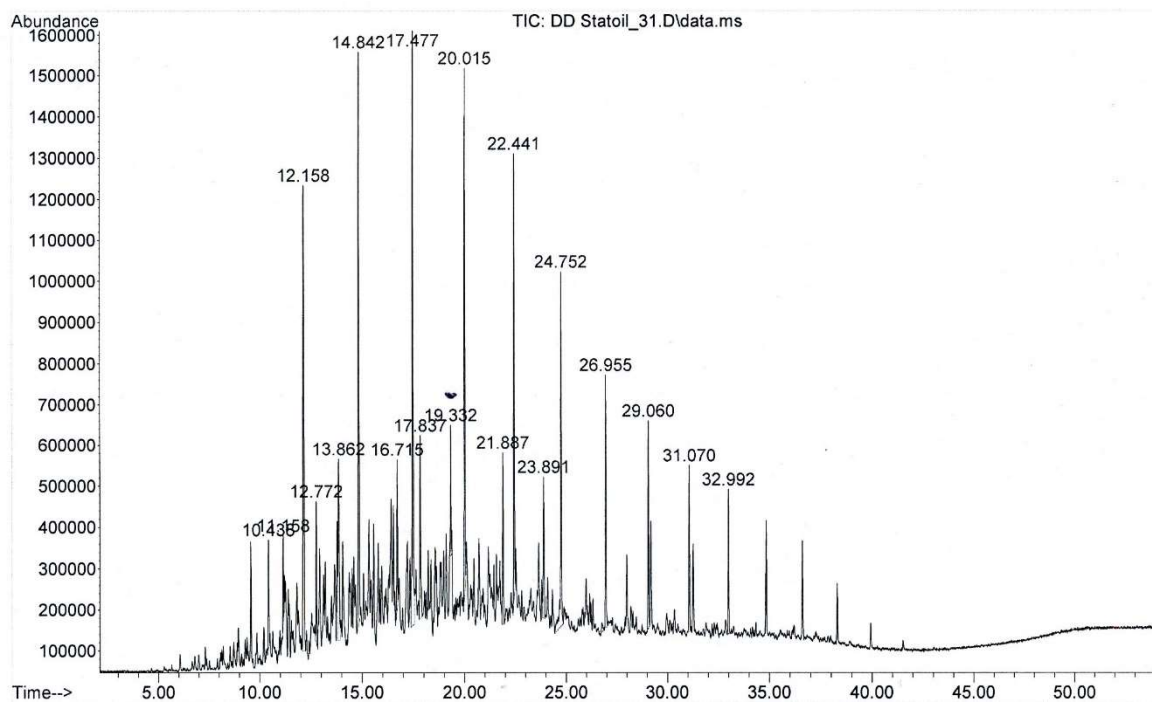
8.6. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 8



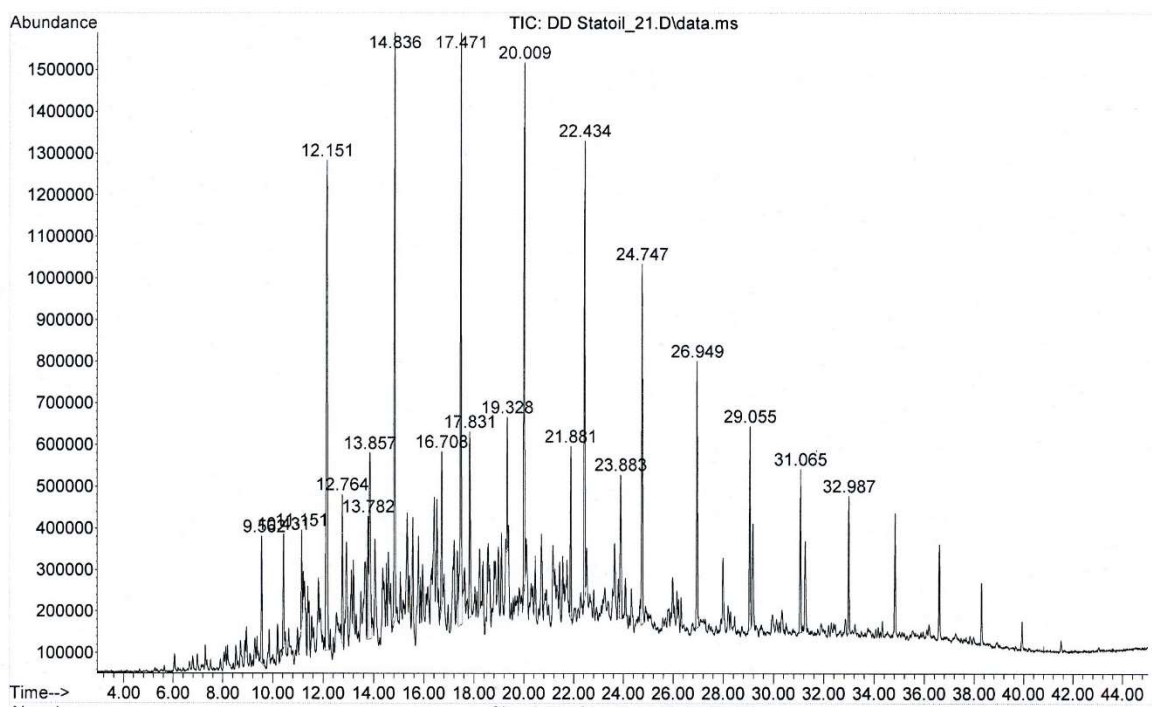
8.7. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 5



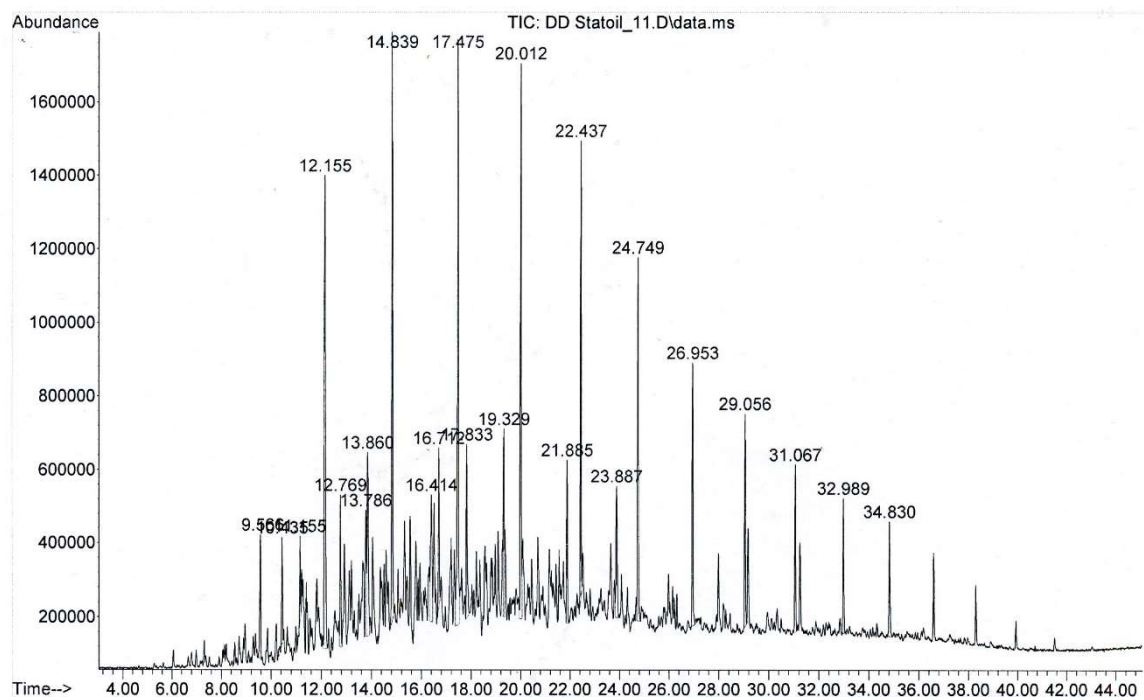
8.8. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 4



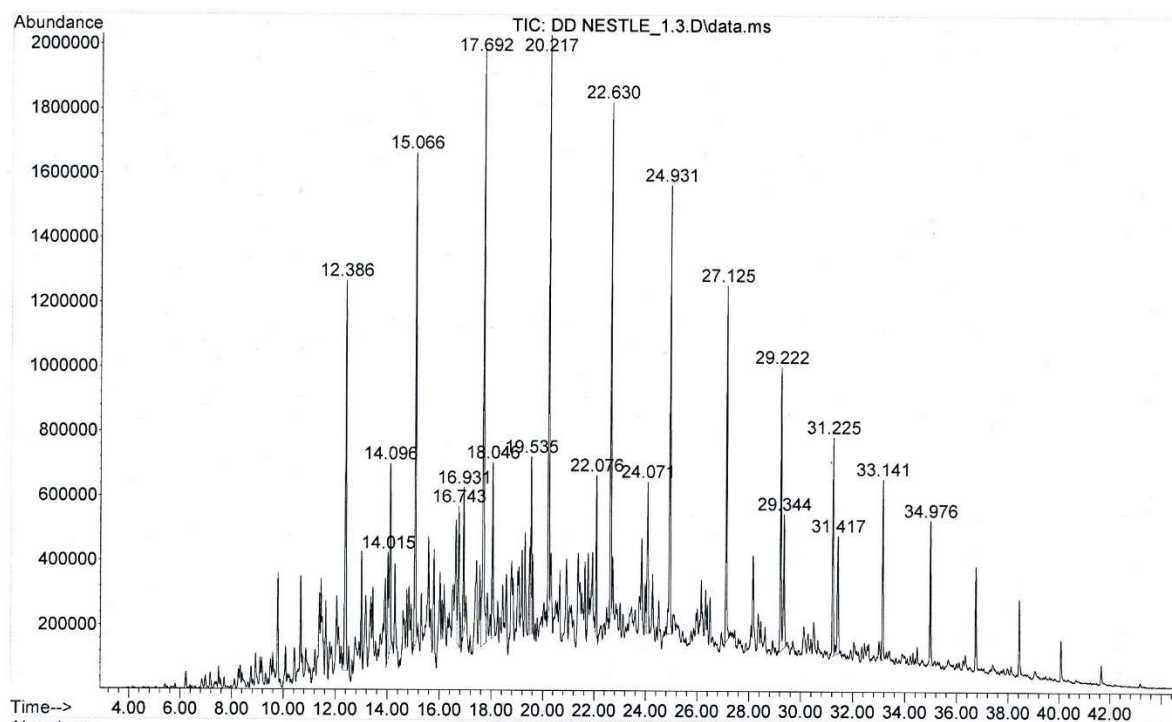
8.9. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 3



8.10. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 2



8.11. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 1



8.12. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielas paraugam Nr. 6